

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/075413 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 277/08**, 279/04, C07D 233/48, 233/28, C07C 211/15

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000389

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Januar 2005 (17.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 005 404.5 3. Februar 2004 (03.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **IGNATYEV, Nikolai** [UA/DE]; Prinzenstr. 104, 47058 Duisburg (DE). **WELZ-BIERMANN, Urs** [DE/DE]; Rebschulweg 8, 64646 Heppenheim (DE). **BISSKY, German** [UA/DE]; Vorm Holz 4, 42119 Wuppertal (DE). **WILLNER, Helge** [DE/DE]; Foehrenkamp 3, 45481 Muelheim/Ruhr (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

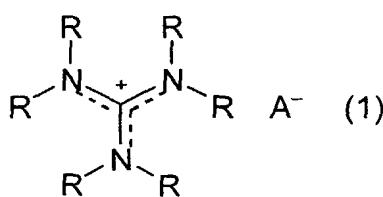
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GUANIDINIUM SALTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GUANIDINIUM-SALZEN



(57) Abstract: The invention relates to a two-stage method for producing guanidinium salts of formula (1), wherein the substituents R have the designation cited in patent claim 1, and A⁻ is a sulfonate, an alkyl or aryl sulfate, a hydrogen sulfate, a imide, a methanide, a carboxylate, a phosphate, a phosphinate, a phosphonate, a borate, a thiocyanate, a perchlorate, a fluorosilicate or a nitrate. The invention also relates to intermediate compounds produced by said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen der Formel (1), wobei die Substituenten R eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und A⁻ ein Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ist, sowie Zwischenverbindungen aus diesem Verfahren.

WO 2005/075413 A1

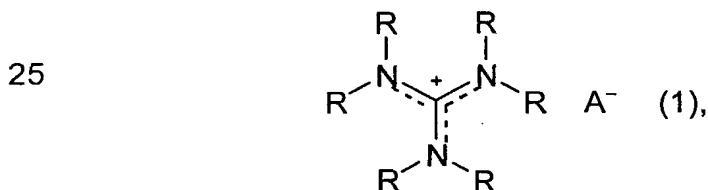
Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen

- Die Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen mit einem Anion, ausgewählt aus der Gruppe
- 5 Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat und Zwischenverbindungen bei diesem Verfahren.
- 10 Guanidinium-Salze sind aufgrund ihrer Eigenschaften ideale Verbindungen zur Verwendung als ionische Flüssigkeiten, nicht-wässrige Elektrolyte, Phasentransferkatalysatoren oder grenzflächenaktive Stoffe. Das Gebiet der ionischen Flüssigkeiten wird intensiv erforscht, da die Anwendungsmöglichkeiten vielfältig sind. Übersichtsartikel zu ionischen Flüssigkeiten sind beispielsweise R. Sheldon „Catalytic reactions in ionic liquids“, *Chem. Commun.*, 2001, 2399-2407; M.J. Earle, K.R. Seddon “Ionic liquids. Green solvent for the future”, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), 1391-1398; P. Wasserscheid, W. Keim „Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse“, *Angew. Chem.*, 112 (2000), 3926-3945; T. Welton „Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis“, *Chem. Rev.*, 92 (1999), 2071-2083 oder R. Hagiwara, Ya. Ito „Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions“, *J. Fluorine Chem.*, 105 (2000), 221-227).
- 25 Nach den klassischen Verfahren können Guanidinium-Salze durch Protonierung von Guanidinen mit starken Säuren oder durch Alkylierung von Guanidinen mit Alkylierungsreagenzien wie beispielsweise Alkyltriflat hergestellt werden. Die Guanidin-Einheit kann hierbei über vielfältige Methoden erhalten werden, beispielsweise durch Umsetzung von Aminen mit Thioharnstoffen, Chlorformamidiniumchloriden oder Aminoiminomethansulfonsäuren, wobei die Synthese von komplex
- 30

substituierten Guanidinen oft kompliziert und/oder aufwendig ist (D. A. Powell, *J. Org. Chem.*, 68 (2000), 2300-2309; D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1982), 2085-2090).

- 5 Guanidinium-Chloride können auch direkt durch Reaktion von Phosgeniminiumchlorid mit einem sekundären Amin erhalten werden (T. Schlama et al, *J. Org. Chem.*, 62 (1997), 4200-4202). Die Umsetzung zu Guanidinium-Salzen mit Anionen wie beispielsweise Hexafluorophosphat, Tetrafluorborat oder Bistrifluormethansulfonimidat entspricht einer
 10 Umsalzung, wie aus N.M.M Mateus et al, *Green Chemistry*, 5 (2003), 347-352 bekannt. Nachteilig bei dieser Umsalzung ist hierbei, dass die Endprodukte mit Chloridionen verunreinigt sind, da die Abtrennung der parallel entstehenden Ammoniumchloride oft sehr schwierig ist.
- 15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen ohne Verwendung eines Guanidins als Edukt zur Verfügung zu stellen, welches Salze in hoher Reinheit liefert.
- 20 Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Guanidinium-Salze der Formel (1)



- worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von
 30 Wasserstoff,
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben,

wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch

5 Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können

und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte

10 Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen,

15 gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet

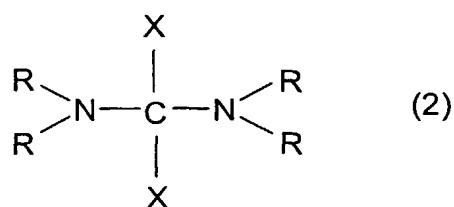
und

A⁻ ein Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid,

20 Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ist,

mit der Maßgabe, dass nicht alle sechs Substituenten R gleichzeitig Wasserstoff sind,

25 durch Umsetzung einer Dihalogenverbindung der Formel (2)



30 worin die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und X F, Cl oder Br bedeutet,

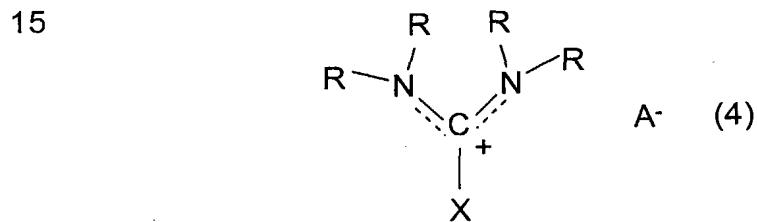
mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig Wasserstoff sind,

mit einer Verbindung der Formel (3)

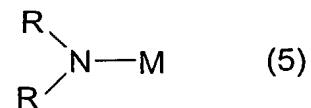


worin A^- eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat und Kt^+ ein Proton, R''_3Si , Alkali- oder Erdalkalimetallkation, Ammoniumkation, Phosphoniumkation oder ein Kation der Gruppe 11 oder 12 sein kann,
 10 wobei R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

und anschließender Reaktion der erhaltenen Verbindung der Formel (4)



20 wobei die Substituenten R, X und A^- eine bei Formel (1) oder (2) angegebene Bedeutung haben,
 mit einer Verbindung der Formel (5)



25 wobei die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und
 M Wasserstoff, R''_3Si , ein Alkali- oder Erdalkalimetall und
 R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder
 30 verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,
 hergestellt werden können.

- Als Substituenten R des Guanidinium-Kations kommen dabei neben Wasserstoff in Frage: C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, insbesondere Alkylgruppen mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen, und gesättigte oder ungesättigte, d.h. auch aromatische, C₃- bis C₇-Cycloalkylgruppen, die mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein können, insbesondere Phenyl. Die sechs Substituenten R des Guanidinium-Kations können dabei gleich oder verschieden sein, wobei nicht alle sechs Substituenten gleich Wasserstoff sein dürfen.
- Die C₁-C₆-Alkylgruppe ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl oder Hexyl. Gegebenenfalls Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl.
- Unsubstituierte gesättigte oder teilweise oder vollständig ungesättigte Cycloalkylgruppen mit 3-7 C-Atomen sind daher Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopentenyl, Cyclopenta-1,3-dienyl, Cyclohexenyl, Cyclohexa-1,3-dienyl, Cyclohexa-1,4-dienyl, Phenyl, Cycloheptenyl, Cyclohepta-1,3-dienyl, Cyclohepta-1,4-dienyl oder Cyclohepta-1,5-dienyl, welche mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein können, wobei wiederum die Cycloalkylgruppe oder die mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe auch mit Halogenatomen wie F, Cl, Br oder I, insbesondere F oder Cl, CN oder NO₂ substituiert sein kann.
- Ferner können die Substituenten R ein oder zwei, einander nicht benachbarte Heteroatome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe O, C(O), C(O)O, S, S(O), SO₂, SO₂O, N, N=N, NH, NR', PR', P(O)R', P(O)R'O, OP(O)R'O und PR'₂=N enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, gesättigtes oder teilweise

ungesättigtes C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus, sein kann.

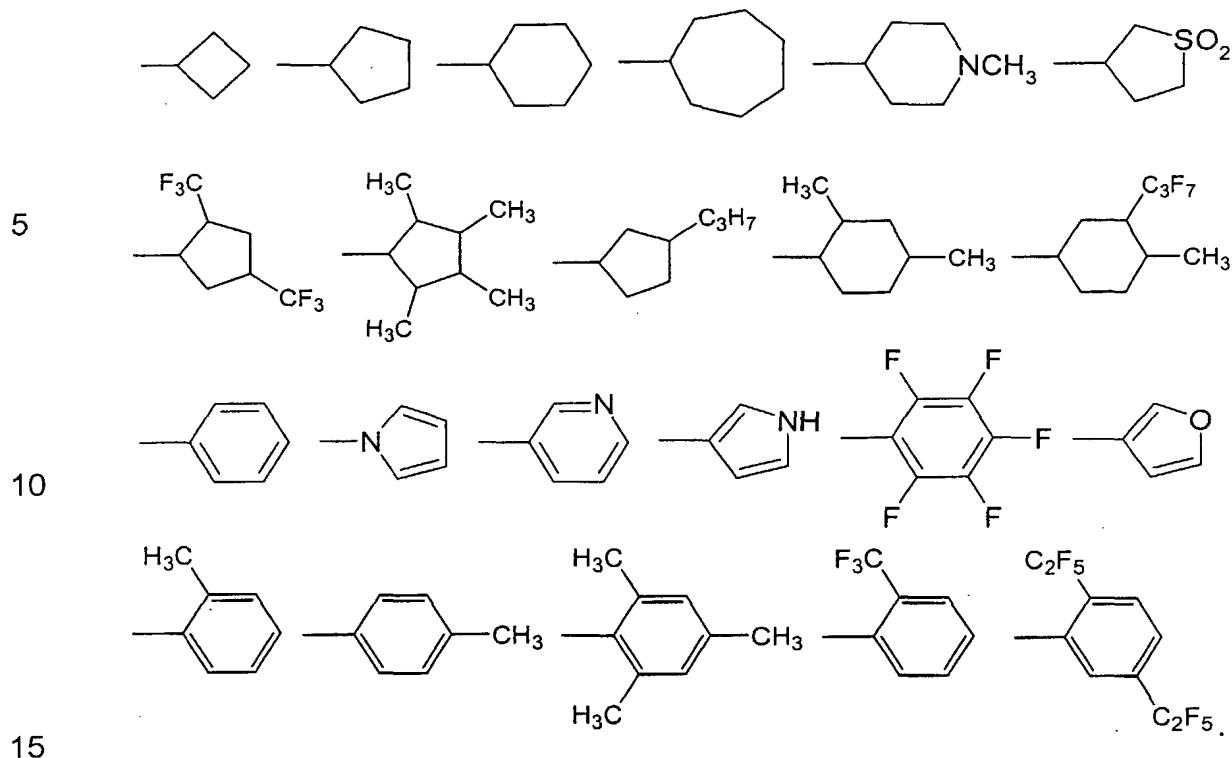
Die Phenylgruppe kann hierbei durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkenyl,
5 NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-C₁-
C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, COOH,
C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂X', SO₂NR'₂, SO₃H oder NHC(O)R' substituiert
sein, wobei X' F, Cl oder Br und R' eine zuvor angegebene Bedeutung hat,
beispielsweise, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-,
10 m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-
Butylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-(N,N-
Dimethylamino)phenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-
Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl,
o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethoxy)phenyl, o-, m-, p-
15 (Trifluormethylsulfonyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-
Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter
bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-,
2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dihydroxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder
3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-,
20 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder
3,5-Dimethoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl
oder 2,4,5-Trimethylphenyl.

Als Heterocyclus wird ein gesättigter oder ungesättigter mono- oder
25 bicyclischer heterocyclischer Rest mit 5 bis 13 Ringgliedern verstanden,
wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können
und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁-
bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃,
SO₂CF₃, C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-
30 Dialkylamino, COOH, C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂X', SO₂NR'₂, SO₃H oder
NHC(O)R' substituiert sein kann, wobei X' und R' eine zuvor angegebene
Bedeutung haben.

Der heterocyclische Rest ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Iothiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothienyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-1H-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolinyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 9-Carbazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Acridinyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinazolinyl oder 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyl.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für Substituenten R des Guanidinium-Kations:

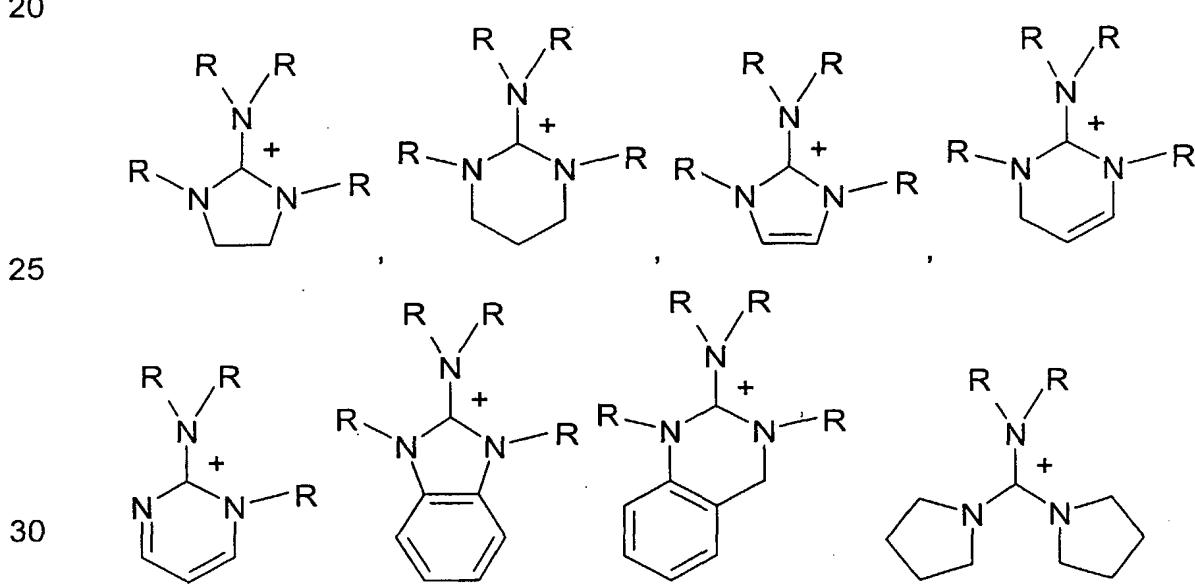
-CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -SCH₃, -SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -S(O)CH₃, -SO₂CH₃, -SO₂C₂H₅, -SO₂C₃H₇, -SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -CN, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -N(CH₃)₂, -N(CH₃)C₃H₅, -N(CH₃)CF₃, -O-C₄H₈-O-C₄H₉, -S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CFH₂)₃, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃, CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃,

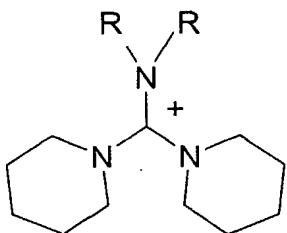


Bis zu vier Substituenten R können auch paarweise derart verbunden sein, dass mono-, bi- oder polycyclische Kationen entstehen.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für solche

Guanidinium-Kationen:

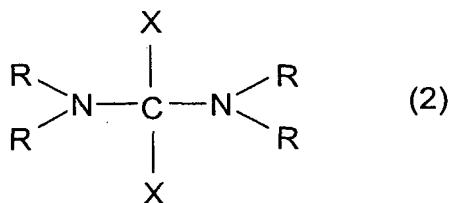




5 oder , wobei die Substituenten R eine zuvor
angegebene oder besondere bevorzugte Bedeutung haben können.
Gegebenenfalls können die Carbocyclen oder Heterocyclen der zuvor
angegebenen Guanidinium-Kationen noch durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis
C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃,
10 C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino,
COOH, C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂NR'₂, SO₂X', SO₃H oder NHC(O)R'
substituiert sein, wobei X' und R' eine zuvor angegebene Bedeutung
haben, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder unsubstituierter
oder substituierter Heterocyclus substituiert sein.

15

Dihalogenverbindungen der Formel (2),



20

25

30

worin die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene oder eine
bevorzugte Bedeutung haben und X F, Cl oder Br bedeutet,
mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig
Wasserstoff sind,
sind in der Regel kommerziell erhältlich oder können nach
Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den
Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,
Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder aus K. Ohno et al., *Heterocycles*, 59
(2003), 317-322, A.A. Kolomeitsev et al., *J. Fluorine Chem.*, 103 (2000),
159-162 oder H. Wittmann et al., *Eur. J. Inorganic. Chem.*, 8 (2001), 1937-

1948 bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (2), wobei X F oder Cl bedeutet, ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (2),
5 wobei X Cl bedeutet.

Die Verbindungen der Formel (3)



worin A⁻ eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat und

10 Kt⁺ ein Proton, R''₃Si, Alkali- oder Erdalkalimetallkation, Ammoniumkation, Phosphoniumkation oder ein Kation der Gruppe 11 oder 12 sein kann, wobei R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

15 sind in der Regel ebenfalls kommerziell erhältlich oder können nach Syntheseeverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Encyclopedia of Reagents for Organic
20 Synthesis, Ed. Leo A. Paquette, John Wiley and Sons Ltd, 1995, EP 0929558 B1 oder US 6,423,454 für Fluoralkylphosphate, EP 1174941, EP 1205480 oder EP 1229038 für Fluoralkylborate bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

25 Kt⁺ ist beispielsweise NH₄⁺, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg⁺ oder Hg²⁺, besonders bevorzugt NH₄⁺, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ oder Ca²⁺, wobei die Ladung in der jeweiligen Salzform der Formel (3) ausgeglichen vorliegt. Für ein zweiwertiges Kation werden zum
30 Ladungsausgleich zwei einwertige Anionen der Formel A⁻ benötigt. Für den Ladungsausgleich eines zweiwertigen Anions werden zwei einwertige

Kationen Kt^+ benötigt. Die Maßgabe des Ladungsausgleichs gilt selbstverständlich auch für Verbindungen der Formel (1) und Formel (4).

Das Anion A^- wird aus der Gruppe Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat,
 5 Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ausgewählt.

Bevorzugt werden Anionen A^- der Formeln
 10 $[\text{R}^1\text{OSO}_3]^-$, $[\text{R}^1\text{SO}_3]^-$, $[\text{R}^F\text{SO}_3]^-$, $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$,
 $[(\text{R}^F\text{SO}_2)(\text{R}^F\text{CO})\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, $[(\text{FSO}_2)_3\text{C}]^-$, $[\text{R}^1\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{R}^F\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_{n}\text{F}_{2n+1-m}\text{H}_m)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[(\text{R}^1\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{R}^1{}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}^1\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{R}^F{}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}^F\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{BF}_{4-z}\text{R}^F{}_z]^-$,
 15 $[\text{BF}_{4-z}(\text{CN})_z]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{OR}^1)_4]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$,
 $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{SCN}]^-$ und $[\text{NO}_3]^-$ ausgewählt,

worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von
 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
 20 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
 perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,
 25 wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^F , die nicht α -ständig zu dem Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -
 30 O , $-\text{C}(\text{O})$, $-\text{S}$, $-\text{S}(\text{O})$, $-\text{SO}_2$, $-\text{N=}$, $-\text{N}=\text{N}$, $-\text{NR}'$, $-\text{PR}'$ und $-\text{P}(\text{O})\text{R}'$ ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl

mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

- 5 worin die Substituenten R¹ jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
10 geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, wobei die Substituenten R¹ teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen
15 substituiert sein können und
Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,
wobei die Substituenten R¹ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und
wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome
20 des Substituenten R¹, die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise
25 ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet
und die Variablen
30 n 1 bis 20,
m 0, 1, 2 oder 3,

y 0, 1, 2, 3, oder 4,
z 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

- 5 Als organische Gruppen R^F bzw. R^1 des Anions kommen dabei in Frage:
 C_1 - bis C_{20} -, insbesondere C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppen, C_2 - bis C_{20} -,
insbesondere C_2 - bis C_{12} -Alkenylgruppen oder gesättigte oder ungesättigte,
d.h. auch aromatische, C_3 - bis C_7 -Cycloalkylgruppen, die mit C_1 - bis C_6 -
Alkylgruppen substituiert sein können, insbesondere Phenyl. Als
organische Gruppen für R^1 kommen noch C_2 - bis C_{20} -, insbesondere C_2 -
bis C_{12} -Alkinylgruppen in Frage.
- 10 Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei
auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise
Vinyl, Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobut enyl, sek.-Butenyl, ferner 4-Pentenyl,
iso-Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, $-C_9H_{17}$, $-C_{10}H_{19}$ bis $-C_{20}H_{39}$;
15 vorzugsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobut enyl, sek.-Butenyl, ferner
bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder Hexenyl.
- 20 Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei
auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, ist
beispielsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner 4-
Pentinyl, 3-Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, $-C_9H_{15}$, $-C_{10}H_{17}$ bis $-C_{20}H_{37}$,
vorzugsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, 4-Pentinyl, 3-
Pentinyl oder Hexinyl.
- 25 Die Gruppen R^F sind perfluoriert, d.h. alle Kohlenstoffatome sind nicht mit
Wasserstoff, sondern mit Fluoratomen abgesättigt. Die Gruppen R^1 können
teilweise mit Halogenatomen, insbesondere mit F und/oder Cl, CN oder
 NO_2 substituiert sein.

Für den Fall, dass mehrere R^F bzw. R¹ in einem Anion vorhanden sind, können diese auch paarweise derart durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein, dass mono- oder bicyclische Anionen entstehen.

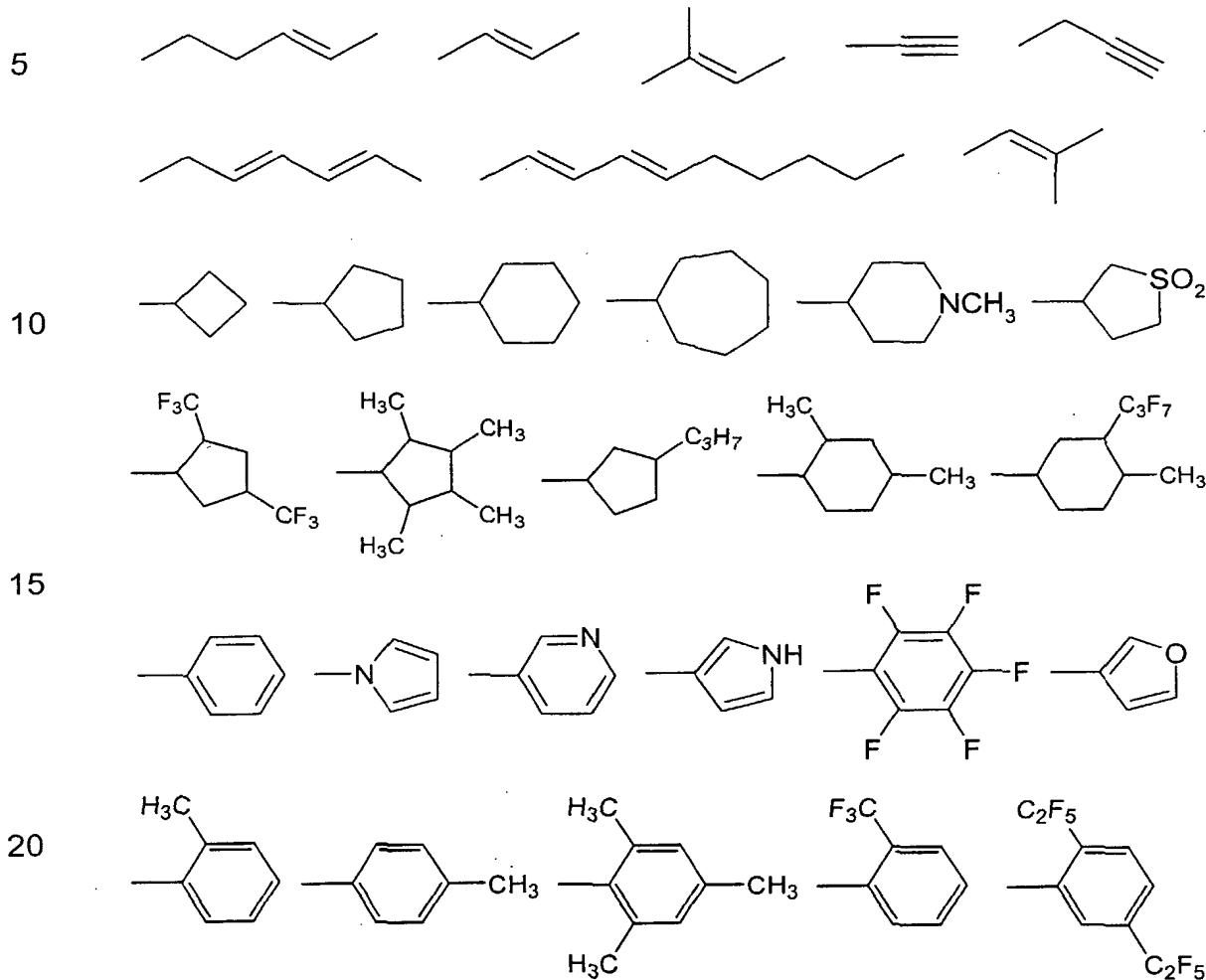
- 5 Ferner können die Substituenten R^F ein oder zwei, einander nicht benachbarte und nicht zum Heteroatom α -ständige Atome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, ein
- 10 unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, inklusive -C₆F₅, oder ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus sein kann.

- 15 Ferner können die Substituenten R¹ ein oder zwei, einander nicht benachbarte und nicht zum Heteroatom α -ständige Atome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, inklusive -C₆F₅, oder ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus sein kann.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für Substituenten R¹ bzw. R^F des Anions:

- 25 -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -CH₂OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -CH₂SCH₃, -CH₂SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -CH₂S(O)CH₃, -CH₂SO₂CH₃, -C₂H₄SO₂C₂H₅, -C₂H₄SO₂C₃H₇, -CH₂SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -CH₂OSO₂CH₃,
- 30 -CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -CH₂N(CH₃)₂, -C₂H₄N(CH₃)C₃H₅, -C₂H₄O-C₄H₈-O-C₄H₉, -C₂H₄S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇,

-C(CF₃H₂)₃, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃, CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CHCH₃, -CH₂CH=CHCH₃, -CH=CHN(CH₃)CH₃,



-CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂N(CF₃)CF₃, -CF₂OCF₃, -CF₂S(O)CF₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, CF=CF₂, -C(CF₃)=CFCF₃, -CF₂CF=CFCF₃, -CF=CFN(CF₃)CF₃ oder -CF₂SO₂F.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind in folgenden einige Beispiele für Anionen A⁻ angegeben: [CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [C(CN)₃]⁻, [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻, [CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻,

$[(FSO_2)_3C]^-$, $[CH_3C(O)O]^-$, $[C_2H_5C(O)O]^-$, $[CF_3C(O)O]^-$, $[CF_3CF_2C(O)O]^-$,
 $[PF_6]^-$, $[P(C_2F_5)_3F_3]^-$, $[P(C_4F_9)_3F_3]^-$, $[P(CF_3)_3F_3]^-$, $[P(C_2F_4H)(CF_3)_2F_3]^-$,
 $[P(C_2F_3H_2)_3F_3]^-$, $[P(C_2F_5)(CF_3)_2F_3]^-$, $[P(C_6F_5)_3F_3]^-$, $[P(C_3F_7)_3F_3]^-$,
 $[P(C_2F_5)_2F_4]^-$, $[(HO)_2P(O)O]^-$, $[(CH_3O)_2P(O)O]^-$, $[(C_2H_5O)_2P(O)O]^-$,
5 $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$, $[(C_2F_5)P(O)O_2]^{2-}$, $[P(C_6F_5)_2F_4]^-$, $[(CH_3)_2P(O)O]^-$,
 $[CH_3P(O)O_2]^{2-}$, $[(CF_3)_2P(O)O]^-$, $[CF_3P(O)O_2]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[BF_3(CF_3)]^-$,
 $[BF_2(C_2F_5)_2]^-$, $[BF_3(C_2F_5)]^-$, $[BF_2(CF_3)_2]^-$, $[B(C_2F_5)_4]^-$, $[BF_3(CN)]^-$,
 $[BF_2(CN)_2]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[B(OCH_3)_4]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2]^-$,
 $[B(O_2C_2H_4)_2]^-$, $[B(O_2C_2H_2)_2]^-$, $[B(O_2C_6H_4)_2]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]$
10 $^-$, $[ClO_4]^-$, $[SiF_6]^-$, $[SCN]^-$ oder $[NO_3]^-$.

Bevorzugte Anionen A⁻ sind $[CH_3OSO_3]^-$, $[CH_3SO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$,
 $[C_8H_{17}SO_3]^-$, $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, $[C_2F_5SO_3]^-$, $[PF_6]^-$, $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$,
 $[(C_2F_5)_2PF_4]^-$, $[(C_4F_9)_3PF_3]^-$, $[(C_3F_7)_3PF_3]^-$, $[(HO)_2P(O)O]^-$,
15 $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$, $[(CH_3O)_2P(O)O]^-$, $[(C_2F_5)P(O)O_2]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[B(CN)_4]^-$,
 $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_2F_5)F_3]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$,
 $[SiF_6]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, $[SCN]^-$ oder $[NO_3]^-$.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (3) sind
20 $Na[OSO_2OCH_3]$, $Na[SO_3CH_3]$, HSO_3CH_3 , $Na[SO_3CF_3]$, HSO_3CF_3 ,
 $Ca[SO_3CF_3]_2$, $(CH_3)_3Si[SO_3CF_3]$, $CH_3C_6H_4SO_3H$, $Na[C_2H_5SO_3]$, $C_2H_5SO_3H$,
 $Na[CF_3CF_2SO_3]$, $C_2F_5SO_3H$, $Li[(CF_3SO_2)_2N]$, $H[(CF_3SO_2)_2N]$,
 $Li[(C_2F_5SO_2)_2N]$, $Li[(CF_3SO_2)_3C]$, $H[(CF_3SO_2)_3C]$, $Li[(C_2F_5SO_2)_3C]$,
 $K[(FSO_2)_3C]$, $Na[CH_3C(O)O]$, CF_3COOH , $Na[C_2H_5C(O)O]$,
25 $H[CF_3CF_2C(O)O]$, $H[PF_6]$, $H[P(C_2F_5)_3F_3]$, $H[P(CF_3)_3F_3]$,
 $H[P(C_2F_4H)(CF_3)_2F_3]$, $H[P(C_2F_3H_2)_3F_3]$, $H[P(C_2F_5)(CF_3)_2F_3]$, $H[P(C_6F_5)_3F_3]$,
 $H[P(C_3F_7)_3F_3]$, $H[P(C_2F_5)_2F_4]$, H_3PO_4 , $Na[(CH_3O)_2P(O)O]$, $H[(C_2F_5)_2P(O)O]$,
 $Li_2[(C_2F_5)P(O)O_2]$, $H_2[(C_2F_5)P(O)O_2]$, $H[(C_6F_5)_2F_4]$, $Na[(CH_3)_2P(O)O]$,
 $Na_2[CH_3P(O)O_2]$, $H[(CF_3)_2P(O)O]$, $H_2[CF_3P(O)O_2]$, $Na[BF_4]$, $NH_4[BF_4]$,
30 $K[BF_3(CF_3)]$, $K[BF_2(C_2F_5)_2]$, $K[BF_3(C_2F_5)]$, $K[BF_2(CF_3)_2]$, $K[B(C_2F_5)_4]$,
 $K[BF_3(CN)]$, $K[BF_2(CN)_2]$, $Na[B(CN)_4]$, $K[B(CN)_4]$, $Li[B(OCH_3)_4]$, $K[B(CF_3)_4]$,
 $Li[B(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2]$, $Li[B(O_2C_2H_4)_2]$, $Li[B(O_2C_2H_2)_2]$, $Li[B(O_2C_6H_4)_2]$,

Ag[C(CN)₃], Na[N(CN)₂], Rb[N(CF₃)₂], Na[SO₄CH₃], Na[HSO₄], [H₂SO₄], [H₂SiF₆], Li[ClO₄], Na[ClO₄], Na[SCN] oder H[NO₃].

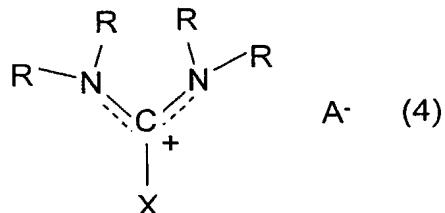
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (3) sind

- 5 H[P(C₂F₅)₃F₃]*5 H₂O, Li[(CF₃SO₂)₂N], H[SO₃CF₃], Ca[(SO₃CF₃)₂],
Na[OSO₂OCH₃], (CH₃)₃Si[SO₃CF₃], Na[ClO₄], H[SO₃C₆H₄CH₃],
H[(CF₃SO₂)₂N], H₃PO₄, Na[(CH₃O)₂P(O)O], H[O(O)P(C₂F₅)₂], Rb[N(CF₃)₂],
Na[SO₄CH₃] oder H₂SO₄.
- 10 Die Reaktion der Dihalogenverbindungen der Formel (2) mit Verbindungen
der Formel (3) kann vorteilhaft in Wasser durchgeführt werden, wobei
Temperaturen von 0°-150°C, bevorzugt 0°-40°C geeignet sind. Besonders
bevorzugt wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt.
- 15 Die Reaktion kann jedoch alternativ auch in organischen Lösungsmitteln
bei Temperaturen zwischen -50° und 150°C stattfinden. Geeignete
Lösungsmittel sind hier mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie
beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran,
Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Methanol,
- 20 Ethanol oder Isopropanol oder Gemische untereinander oder mit Wasser.
Acetonitril ist ein bevorzugtes organisches Lösungsmittel.
Bevorzugt wird die Reaktion bei 0°-100°, besonders bevorzugt bei 10°-
70°C, ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt.
- 25 Die Reaktion der Dihalogenverbindungen der Formel (2) mit Verbindungen
der Formel (3) kann auch ohne den Einsatz von Lösungsmitteln
durchgeführt werden und zwar bei Temperaturen, bei der die
Dihalogenverbindung der Formel (2) flüssig ist.
- 30 Die Reaktionsführung unter Schutzgasatmosphäre ist möglich und für
oxidationsempfindliche Edukte zu bevorzugen.

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der Formel (2) mit Verbindungen der Formel (3) in äquimolaren Mengen oder mit einem Überschuß der Verbindung der Formel (3) umgesetzt. Bevorzugt wird ein Überschuß von 5 bis 20% an Verbindung der Formel (3) eingesetzt. Für die Reaktion der Verbindungen der Formel (3), die als Gegenion $[N(CF_3)_2]^-$ haben, mit Dichlor- oder Dibromverbindungen der Formel (2), ist es vorteilhaft, die Verbindung der Formel (3) in mindestens zweimolarer Menge einzusetzen.

- 10 Die aus dieser ersten Reaktion hervorgehenden Verbindungen der Formel (4),

15



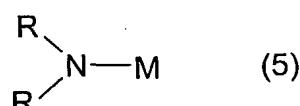
wobei die Substituenten R, X und A^- eine der zuvor angegebenen Bedeutungen oder bevorzugt angegebenen Bedeutungen haben, können mit sehr guter Ausbeute, in der Regel über 80%, vorzugsweise über 90%, isoliert werden. Vorteilhaft ist hierbei, dass die Abtrennung von den dabei entstehenden anorganischen Salzen KtX unproblematisch ist und die Verbindungen der Formel (4) nicht durch Halogenanionen X^- verunreinigt sind.

20 Die sich anschließende Umsetzung der Verbindungen der Formel (4) mit Ammoniak, Alkyl- oder Arylaminen oder -amiden der Formel (5) wird durch die hohe Elektrophilie des Carbokations angetrieben.

25

Die Verbindungen der Formel (5)

30



wobei die Substituenten R eine bei Formel (1) oder bevorzugt angegebene Bedeutung haben und

M Wasserstoff, R''₃Si, ein Alkali- oder Erdalkalimetall und

R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder

- 5 verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

sind in der Regel ebenfalls kommerziell erhältlich oder können nach Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den 10 Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder der Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Ed. Leo A. Paquette, John Wiley and Sons Ltd., 1995 bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

- 15 Die Substituenten R in Formel (5) sind jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen oder gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen 20 substituiert sein kann.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (5) sind Ammoniak, Methylamin,

Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Butylamin, Dibutylamin,

Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Lithiumdimethylamid, N,N-

- 25 Dimethyltrimethylsilylamin oder N,N-Diethyltrimethylsilylamin.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (5) sind Ethylamin,

Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Dicyclohexylamin, N,N-

Diethyltrimethylsilylamin, N,N-Dimethyltrimethylsilylamin oder

Lithiumdimethylamid.

- 30 Die zweite Reaktion der Chlorformamidiniumsalze der Formel (4) mit Verbindungen der Formel (5) kann bei einer Temperatur durchgeführt

werden, bei der mindestens eines der beiden Edukte flüssig ist. Auf den Einsatz von Lösungsmitteln kann dann vorteilhaft verzichtet werden. Bevorzugt findet die Reaktion bei Temperaturen von 15°-100°C, besonders bevorzugt bei 50°-70°C oder Raumtemperatur statt.

5

Die Reaktion kann jedoch alternativ auch in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen -50° und 150°C stattfinden. Geeignete Lösungsmittel sind hier mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, 10 Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Methanol, Ethanol oder Isopropanol oder Gemische untereinander oder mit Wasser. Bei Umsetzungen mit einem Silylamin wird bevorzugt ein nicht mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel verwendet, beispielsweise Dichlormethan oder Chloroform, bevorzugt Chloroform.

15

Bevorzugt wird die Reaktion bei 10°-70°C, besonders bevorzugt bei 40°-50°C oder Raumtemperatur, durchgeführt. Die Reaktion kann jedoch ebenfalls vorteilhaft in Wasser durchgeführt werden, wobei Temperaturen von 0°-150°C geeignet sind. Reaktionen in Wasser finden bevorzugt bei Raumtemperatur statt.

20

Die Reaktionsführung unter Schutzgasatmosphäre ist möglich und für oxidationsempfindliche Edukte zu bevorzugen. Sie wird ebenfalls bei Normaldruck durchgeführt, wobei die Umsetzung beispielsweise mit Ammoniak, Methylamin oder Dimethylamin, das heißt gasförmigen oder 25 leicht flüchtigen Verbindungen der Formel (5) vorteilhafterweise in geschlossenen Gefäßen erfolgt. Man kann Schritt 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens auch unter Druck führen, wobei ein Druck bis 50 bar vorteilhaft sein kann.

30

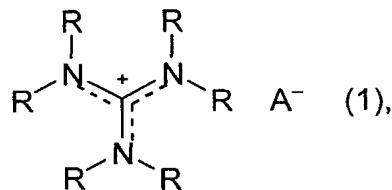
Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der Formel (4) mit Verbindungen der Formel (5) in äquimolarer Menge umgesetzt. Ein Überschuß an Verbindungen der Formel (5) kann vorteilhaft sein.

Die aus diesem zweiten Schritt hervorgehenden Guanidinium-Salze der Formel (1), wie zuvor beschrieben, können mit sehr guter Ausbeute, in der Regel über 80%, vorzugsweise über 90%, isoliert werden.

5

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Guanidinium-Salze der allgemeinen Formel (1)

10



15

hergestellt, worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, insbesondere 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass nicht alle sechs Substituenten R Wasserstoff sind,

15

oder mindestens zwei Substituenten R miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verbunden sind, so dass ein monocyclisches Kation entsteht

20

und das Gegenanion A⁻ eine der bei Formel (3) oder eine bevorzugte oder ganz bevorzugte Bedeutung hat.

25

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden ganz besonders bevorzugt Guanidinium-Salze der Formel (1) hergestellt, wobei die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, sek.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder zwei Substituenten R dermaßen miteinander verbunden sind, dass ein Imidazolidinium-Kation entsteht und das Gegenanion A⁻ eine der bei Formel (3) oder eine bevorzugte oder ganz bevorzugte Bedeutung hat.

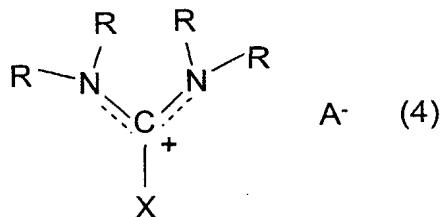
30

Die nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Zwischenverbindungen der Formel (4) sind ebenfalls aufgrund ihrer Eigenschaften geeignete Verbindungen zur Verwendung als ionische Flüssigkeiten.

5

Gegenstand der Erfindung sind daher ebenfalls die Zwischenverbindungen der Formel (4),

10



worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

15

Wasserstoff,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben,

20

wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,
wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können

25

und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen,

unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

X F, Cl oder Br bedeutet,

mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig

5 Wasserstoff sind und

A⁻ aus der Gruppe

[R¹OSO₃]⁻, [R¹SO₃]⁻, [R^FSO₃]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(R^FSO₂)₂N]⁻,

[(R^FSO₂)(R^FCO)N]⁻, [(R^FSO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [R¹CH₂C(O)O]⁻,

[R^FC(O)O]⁻, [P(C_nF_{2n+1-m}H_m)_yF_{6-y}]⁻, [P(C₆F₅)_yF_{6-y}]⁻, [(R¹O)₂P(O)O]⁻,

10 [R¹₂P(O)O]⁻, [R¹P(O)O₂]²⁻, [R^F₂P(O)O]⁻, [R^FP(O)O₂]²⁻, [BF_{4-z}R^F_z]⁻,

[BF_{4-z}(CN)_z]⁻, [B(C₆F₅)₄]⁻, [B(OR¹)₄]⁻, [N(CN)₂]⁻, [C(CN₃)]⁻, [N(CF₃)₂]⁻,

[HSO₄]⁻, [SiF₆]²⁻, [ClO₄]⁻, [SCN]⁻ und [NO₃]⁻ ausgewählt wird,

wobei [CF₃SO₃]⁻ ausgenommen ist und

worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung

15 von

perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-

Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes

20 Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,

wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome

25 des Substituenten R^F, die nicht α -ständig zu dem Heteroatom stehen,

durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -

O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-

30 7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

worin die Substituenten R¹ jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
5 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-
10 Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, wobei die Substituenten R¹ teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,
wobei die Substituenten R¹ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung
15 miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarter Kohlenstoffatome des Substituenten R¹, die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-,
20 -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus
25 bedeutet und die Variablen
n 1 bis 20,
m 0, 1, 2 oder 3,
y 1, 2, 3 oder 4 und
30 z 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (4), worin die Substituenten R Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, insbesondere 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atomen bedeuten,

- 5 mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R Wasserstoff sind, oder mindestens zwei Substituenten R miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verbunden sind, so dass ein monocyclisches Kation entsteht und
- 10 das Gegenanion A⁻ [CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [C(CN)₃]⁻, [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻, [CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻, [CF₃CF₂C(O)O]⁻,
- 15 [PF₆]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻, [P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻, [P(C₃F₇)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(HO)₂P(O)O]⁻, [(CH₃O)₂P(O)O]⁻, [(C₂H₅O)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻, [P(C₆F₅)₂F₄]⁻, [(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O₂]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻, [CF₃P(O)O₂]²⁻, [BF₄]⁻, [BF₃(CF₃)]⁻,
- 20 [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻, [BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻, [BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)₂]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻, [B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻, [B(O₂C₆H₄)₂]⁻, [N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SiF₆]⁻, [SCN]⁻ oder [NO₃]⁻ bedeutet.
- 25 Ganz besonders sind Verbindungen der Formel (4) bevorzugt, wobei die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, sek.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder zwei Substituenten R dermaßen miteinander verbunden sind, dass ein Imidazolidinium-Kation entsteht und das
- 30 Gegenanion A⁻ [CH₃OSO₃]⁻, [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [C₂F₅SO₃]⁻, [(C₂F₅)₃PF₃]⁻, [(C₂F₅)₂PF₄]⁻, [(C₄F₉)₃PF₃]⁻, [(C₃F₇)₃PF₃]⁻, [(HO)₂P(O)O]⁻, [(CH₃O)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻,

$[B(CN)_4]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_2F_5)F_3]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[N(SO_2CF_3)_2]^-$,
 $[HSO_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[SCN]^-$ oder $[NO_3]^-$ bedeutet.

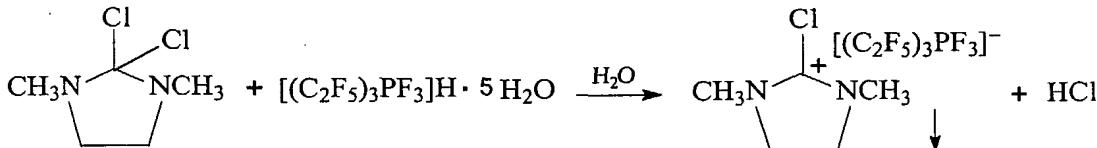
Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten
5 Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in
diese Anmeldung eingeführt.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein
Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die
10 bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als
beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende
Offenbarung aufzufassen.

Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei
15 20°C an einem Bruker Avance 250 Spektrometer gemessen. Die
Meßfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: 1H : 250,13 MHz, ^{19}F :
235,357 MHz und ^{31}P : 101.254 MHz. Die Methode der Referenzierung wird
bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

20 Beispiel 1:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



Zu einer Lösung von 80,0 g (0,473 mol) 2,2-Dichlor-1,3-dimethyl-
25 imidazolidin in 300 ml Wasser werden unter Rühren bei Raumtemperatur
258,6 g (0,482 mol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat
zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend der
Feststoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit 100 ml Wasser
30 werden die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa bei 60°C
getrocknet. Man erhält 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium

Tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat in einer Ausbeute von 95,9 % bezogen auf Dichlorimidazolidin.

Smp: 151-152°C

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.10 s (2CH₃), 3.90 s (2CH₂).

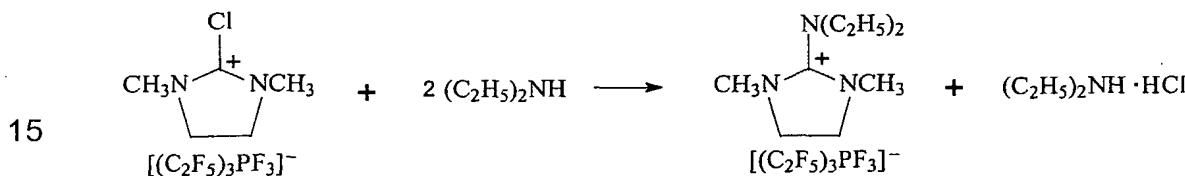
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.62 m (CF₃), -81.31 m (2CF₃), -87.03 d,m (PF₂), -115.03 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 906 Hz, ²J_{P,F} = 87 Hz, ²J_{P,F} = 105 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ extern; CD₃CN), ppm: -148.7 d,t,m.

10

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium

Tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat



20

Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 63,5 g (0,868 mol) Diethylamin zu 167,5 g (0,289 mol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden gerührt und anschließend das überschüssige Diethylamin abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 100 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

25

Man erhält 169,2 g 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium Tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 95,2 %.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.15 t (2CH₃), 2.90 s (2CH₃), 3.30 q (2CH₂), 3.63 s (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.1 Hz.

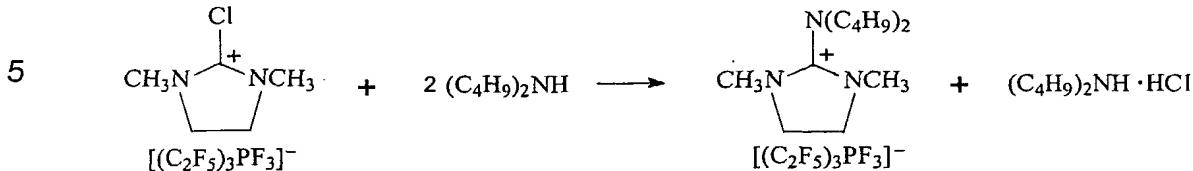
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.59 d,m (PF), -79.65 m (CF₃), -81.35 m (2CF₃), -87.03 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF₂) -115.63 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 899 Hz, ²J_{P,F} = 87 Hz, ²J_{P,F} = 105 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ extern; CD₃CN), ppm: -148.9 d,t,m.

30

C) 1,3-Dimethyl-2-dibutylaminoimidazolidinium

Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,4 g (103,7 mmol) Dibutylamin zu 20,0 g (34,6 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dibutylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

15 Man erhält 22,1 g 1,3-Dimethyl-2-dibutylaminoimidazolidinium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 95,1 %.

Smp.: 36-38°C

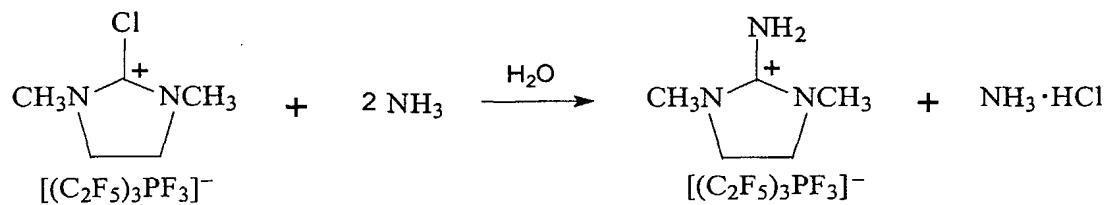
20 ^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 0.92 t (2CH₃), 1.30 m (2CH₂), 1.55 m (2CH₂), 2.91 s (2CH₃), 3.23 d,d (2CH₂), 3.64 s (2CH₂), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

25 ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.64 d,m (PF), -79.68 m (CF₃), -81.37 m (2CF₃), -87.04 d,m (PF₂), -115.09 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 89$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ extern; CD₃CN), ppm: -149.0 d,t,m.

D) 1,3-Dimethyl-2-aminoimidazolidinium

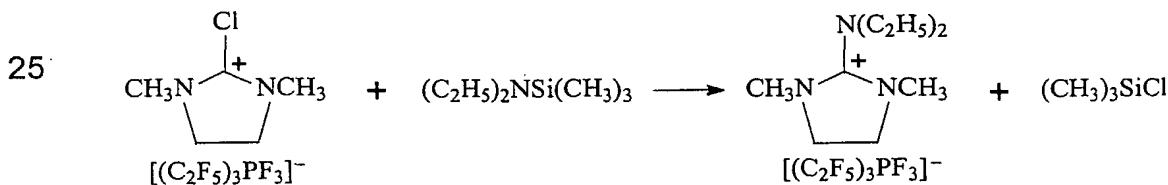
Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



- 5 Zu einer Lösung von 2,0 g (3,46 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat in 5 ml Wasser werden unter Rühren 1,2 g (17,62 mmol) einer 25%igen wässrigen Lösung von Ammoniak bei Raumtemperatur gegeben. Es wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und abfiltriert. Der Niederschlag wird mehrmals mit 5 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 7 Pa und 50-60°C getrocknet.
- 10 Man erhält 1,79 g 1,3-Dimethyl-2-aminoimidazolidinium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 92,5 %.
- Smp.: 67-68°C
- 15 ^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 2.87 s (2CH₃), 3.57 s (2CH₂), 6.25 br.s (NH₂).
- ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.61 m (CF₃), -81.30 m (2CF₃), -87.03 d,m (PF₂), -115.07 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 890 Hz, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 900 Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 86 Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 105 Hz.
- 20 ^{31}P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ extern; CD₃CN), ppm: -148.9 d,t,m.

E) 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium

Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



- 25 Innerhalb von wenigen Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0,30 g (2,06 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin zu 1,0 g (1,73 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat in 15 ml Chloroform gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur und 30 Minuten bei 40-50°C gerührt. Die flüchtigen

- 30 -

Bestandteile werden abdestilliert und der erhaltene Rückstand unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

Man erhält 0,99 g 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium

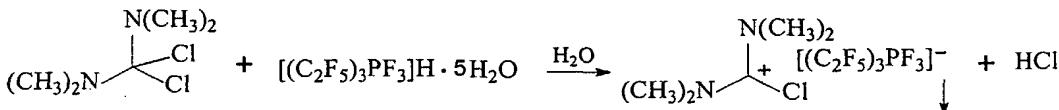
Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von
5 93,0 %.

Smp.: 34-35°C

Die NMR-Spektren sind identisch zu denjenigen aus Beispiel 1B.

Beispiel 2:

10 A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



Zu einer Lösung von 20,0 g (0,117 mol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 100 ml Wasser werden unter Rühren bei Raumtemperatur 63,9 g (0,119 mol) Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphorsäure Pentahydrat zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend der Feststoff abfiltriert.
15 Nach mehrmaligem Waschen mit 50 ml Wasser werden die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa bei 60°C getrocknet. Man erhält 63,4 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, 20 das entspricht einer Ausbeute von 93,3 %.

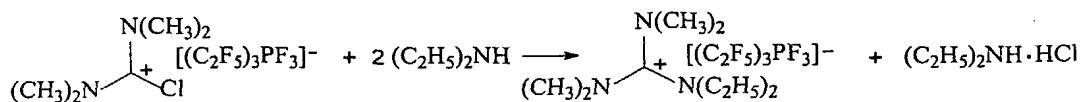
Smp.: 102-103°C

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.24 s (4CH₃).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.62 m (CF₃), -81.31 m (2CF₃), -87.01 d,m (PF₂), -115.06 dm (CF₂) -115.60 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 901 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 108 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ extern; CD₃CN), ppm: -149.0 d,t,m.

30 B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat



Innerhalb von 5 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 4,53 g (61,9 mmol) Diethylamin zu 12,0 g (20,7 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden gerührt und anschließend das überschüssige Diethylamin abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 30 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

Man erhält 12,1 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 94,7 %.

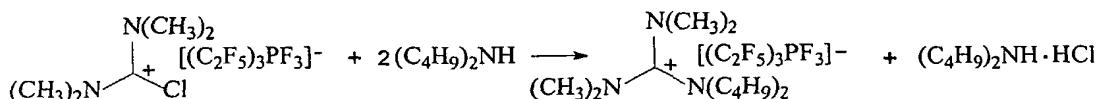
Smp.: 28-30°C.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.12 t (2CH₃), 2.85 s (2CH₃), 2.87 s (2CH₃), 3.20 m (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.1 Hz.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.63 m (CF₃), -81.32 m (2CF₃), -87.0 d,m (PF₂), -115.01 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 901 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 105 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ extern; CD₃CN), ppm: -148.9 d,t,m.

C) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat



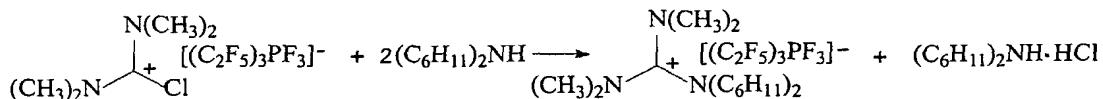
Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,4 g (103,7 mmol) Dibutylamin zu 20,0 g (34,4 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dibutylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

Man erhält 22,6 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 97,5 %.

5 ^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 0.90 t (2CH₃), 1.20-1.70 m (4CH₂), 2.87 s (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 3.12 m (2CH₂), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.
 ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.62 d,m (PF), -79.67 m (CF₃), -81.36 m (2CF₃), -87.01 d,m (PF₂), -115.09 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.
 ^{31}P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ extern; CD₃CN), ppm: -148.9 d,t,m.

10

D) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dicyclohexylguanidinium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



15

Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 18,7 g (103,1 mmol) Dicyclohexylamin zu 20,0 g (34,4 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dicyclohexylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

20

Man erhält 22,8 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dicyclohexylguanidinium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 91,3 %.

25

Smp.: 68-70°C

1¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.20-2.10 m (10 CH₂), 3.24 s (4CH₃), 6.26 t (2CH), $\text{J}_{\text{H,H}} = 45.5$ Hz.

30

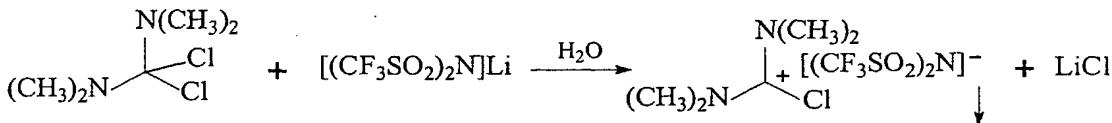
1⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.64 d,m (PF), -79.70 m (CF₃), -81.40 m (2CF₃), -87.05 d,m (PF₂), -115.13 dm (CF₂) -115.69 dm (2CF₂); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 87$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 107$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 extern; CD_3CN), ppm: -148.9 d,t,m.

Beispiel 3:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Bis(trifluormethansulfonyl)imid

5



10

15

20

25

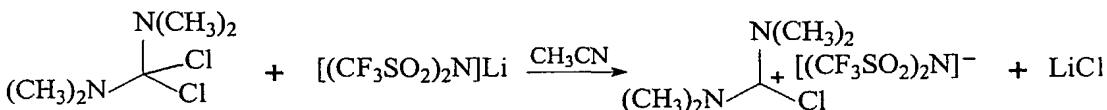
30

Zu einer Lösung von 80,0 g (0,468 mol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 300 ml Wasser werden unter Rühren bei Raumtemperatur 134,1 g (0,467 mol) Lithium Bis(trifluormethansulfonyl)imid in 200 ml Wasser zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend der Feststoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit 100 ml Wasser werden die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa bei 50°C getrocknet. Man erhält 165,5 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 85,1 %. Smp.: 68-70°C.

^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD_3CN), ppm: 3.24 s (4CH_3).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F intern; CD_3CN), ppm: -78.87 s (2CF_3).

B) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Bis(trifluormethansulfonyl)imid

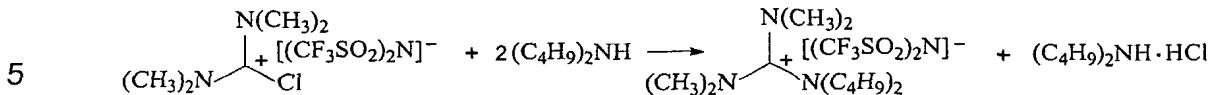


Zu einer Lösung von 0,5 g (2,92 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 4 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,84 g (2,92 mmol) Lithium Bis(trifluormethansulfonyl)imid in 4 ml Acetonitril zugegeben. Es wird 12 Stunden gerührt und anschließend der Feststoff LiCl abfiltriert. Acetonitril wird abdestilliert. Die entstandenen Kristalle werden im Vakuum von 10.0 Pa bei 50°C getrocknet. Man erhält 1,2 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 98,8 %.

Die Verbindung zeigt identische NMR-Spektren wie unter 3.A) hergestellt.

C) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium

Bis(trifluormethansulfonyl)imid



Innerhalb von 20 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 141,3 g (1,1 mol) Dibutylamin zu 151,4 g (0,364 mol)

Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Bis(trifluormethansulfonyl)imid

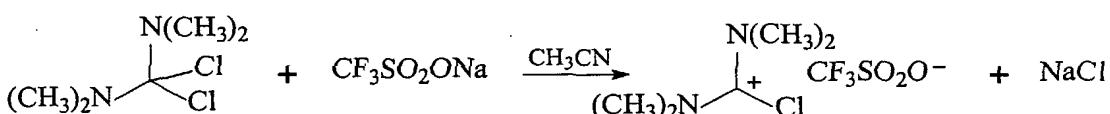
10 gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dibutylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 100 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

Man erhält 183,1 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium

15 Bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 98,9 %.
 ^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 0.90 t (2CH₃), 1.20-1.70 m (4CH₂), 2.87 s (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 3.12 m (2CH₂), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.
 ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -78.97 s (2CF₃).

20 Beispiel 4:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Trifluormethansulfonat



25 Zu einer Lösung von 2,0 g (11,7 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 20 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemperatur 2,01 g (11,7 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat in 20 ml Acetonitril zugegeben. Es wird eine Stunde gerührt und 40 ml Diethylether zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren wird anschließend der Feststoff NaCl abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa getrocknet. Man erhält 3,29 g

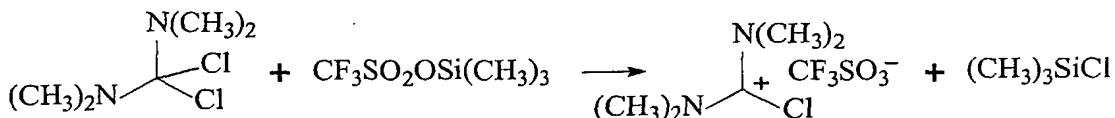
Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 98,8 %.

Smp.: 93-96°C

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.24 s (4CH₃).

5 ¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -77.91 s (CF₃).

B) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Trifluormethansulfonat

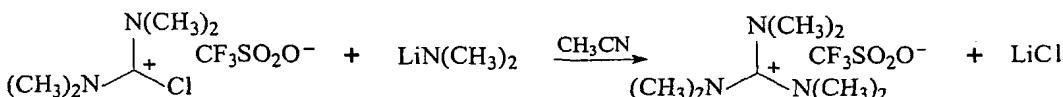


Zu 0,86 g (3,87 mmol) Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, hergestellt durch Reaktion von 0,42 g Trimethylchlorsilan mit 0,58 g Trifluormethansulfinsäure bei Raumtemperatur, werden 0,5 g (2,92 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Minuten gerührt und anschließend alle flüchtigen Produkte im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet. Man erhält 0,82 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 98,7 %.

20 Smp.: 175-177°C

Die NMR-Spektren sind identisch zu denen von Beispiel 4.A).

C) Hexamethylguanidinium Trifluormethansulfonat



Zu 1,26 g (4,42 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat in 20 ml Acetonitril werden bei Raumtemperatur 0,225 g (4,41 mmol) Lithiumdimethylamid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum (8.0 Pa) getrocknet.

Man erhält 1,25 g Hexamethylguanidinium Trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 96,7 %.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 2.89 s (6CH₃).

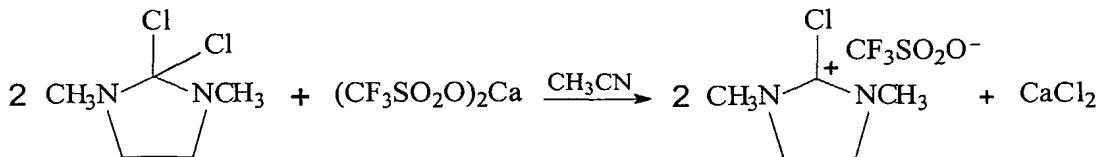
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -77.90 s (CF₃).

5

Beispiel 5:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Trifluormethansulfonat

10



15

Zu einer Lösung von 5,0 g (29,6 mmol) 2,2-Dichlor-1,3-dimethylimidazolidin in 80 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemperatur 5,0 g (14,8 mmol) Calciumtrifluormethansulfonat zugegeben. Es wird 12 Stunden gerührt und anschließend der Feststoff CaCl₂ abfiltriert. Acetonitril wird abdestilliert und der Rückstand mit 40 ml Diethylether gewaschen. Die entstandenen Kristalle werden im Vakuum von 10.0 Pa getrocknet. Man erhält 8,28 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 98,9 %.

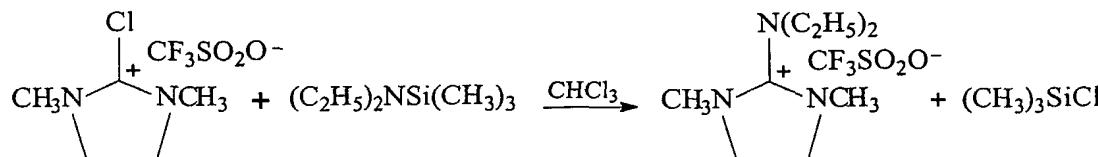
20

Smp.: 62-63°C
¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.10 s (2CH₃), 3.90 s (2CH₂).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -77.88 s (CF₃).

25

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium Trifluormethansulfonat



30

Innerhalb von wenigen Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0,62 g (4,27 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin zu 1,0 g (3,54 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Trifluormethansulfonat in 15 ml Chloroform gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur

und 30 Minuten bei 40-50°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert und der erhaltene Rückstand unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

Man erhält 1,11 g 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium

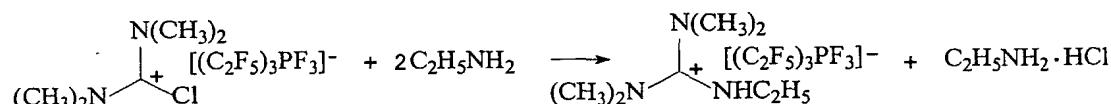
5 Trifluormethansulfonat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 98,2 %.

^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.17 t (2CH₃), 2.92 s (2CH₃), 3.32 q (2CH₂), 3.65 s (2CH₂), $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -78.02 s (CF₃).

10 Beispiel 6: N,N,N',N'-Tetramethyl-N''-ethylguanidinium

Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



Zu 43,20 g (74,4 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium

15 Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, hergestellt analog zu Beispiel 2.A), werden 24,0 g einer wässrigen Lösung (70%) von Ethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

20 Man erhält 42,1 g der Flüssigkeit N,N,N',N'-Tetramethyl-N''-ethylguanidinium Tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 96,0 %.

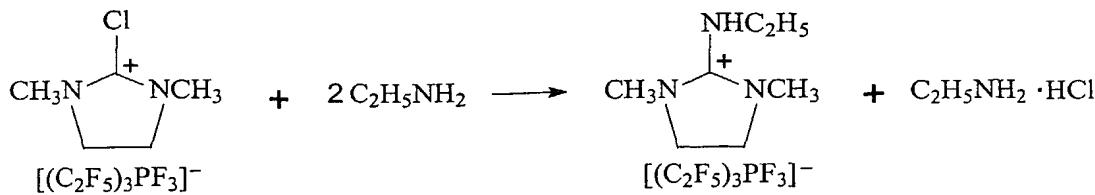
^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.21 t (CH₃), 2.21 s (4CH₃), 3.21 d,q (CH₂), 5.80 br.s (NH), $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz.

25 ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.57 d,m (PF), -79.66 m (CF₃), -81.36 m (2CF₃), -86.97 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF₂) -115.60 dm (2CF₂); $^1J_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 83$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ extern; CD₃CN), ppm: -148.9 d,t,m.

30 Beispiel 7: 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium

Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat

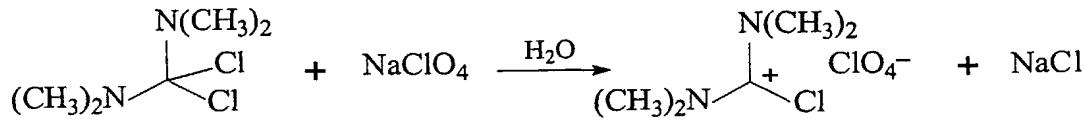


- 5 Zu 4,07 g (7,03 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium
Tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat, hergestellt analog zu Beispiel 1.A),
werden 2,31 g einer wässrigen Lösung (70%) von Ethylamin unter Rühren
und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 3
Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird anschließend
10 unter Vakuum (7.0 Pa) bei 60°C getrocknet.
Man erhält 3,76 g der Flüssigkeit 1,3-Dimethyl-2-ethylaminoimidazolidinium
Tris(pentafluoreethyl)-trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von
91,1 %.
- 15 ^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.25 t (CH₃), 2.96 s (2CH₃),
3.45 q (CH₂), 3.59 s (2CH₂), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.
- 19F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -43.63 d,m (PF), -79.73 m
(CF₃), -81.42 m (2CF₃), -87.07 d,m (PF₂), -115.07 dm (CF₂) -115.67 dm
(2CF₂); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.
- 31P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ extern; CD₃CN), ppm: -148.9 d,t,m.

20

Beispiel 8:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Perchlorat



- 25 Zu einer Lösung von 5,00 g (29,2 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan
in 20 ml Wasser werden 3,60 g Natriumperchlorat in 10 ml Wasser unter
Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stunde
unter Eiskühlung gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert und mit 10 ml
Eiswasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C
getrocknet.

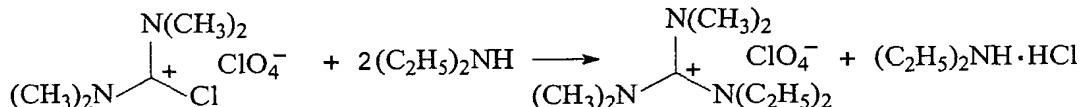
Man erhält 6,64 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Perchlorat, das entspricht einer Ausbeute von 94,0 %.

Smp.: 97-99 °C

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.27 s (4CH₃).

5

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium Perchlorat



10

Zu 5,00 g (21,3 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Perchlorat werden 3,42 g (46,8 mmol) Diethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 20 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die Flüssigkeit wird anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet. Man erhält 5,17 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium Perchlorat, das entspricht einer Ausbeute von 89,6 %.

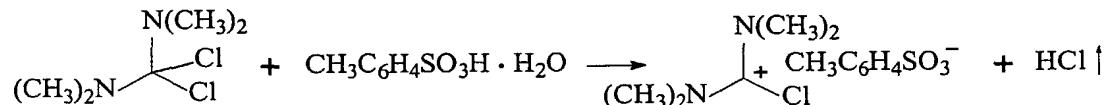
15

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.15 t (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 2.91 s (2CH₃), 3.23 m (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.2 Hz.

20

Beispiel 9:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tosylat



25

3,0 g (17,5 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan und 3,33 g (17,5 mmol) p-Toluolsulfinsäure Monohydrat werden gemischt. Die Mischung wird innerhalb von 30 min auf 100°C erhitzt und anschließend ein Vakuum von 7 Pa über eine Stunde angelegt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erhält man 5,25 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tosylat, das entspricht einer Ausbeute von 97,8 %.

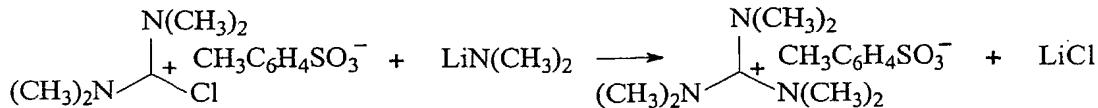
30

Smp.: 122-126°C

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 2.33 s (CH₃), 3.24 s (4CH₃), 7.15, 7.18 (A,B; 2H), 7.58, 7.62 (A,B; 2H).

B) Hexamethylguanidinium Tosylat

5



10

1,50 g (4,89 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tosylat und 0,25 g (4,90 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 15 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

15

Man erhält 1,49 g Hexamethylguanidinium Tosylat, das entspricht einer Ausbeute von 96,6 %.

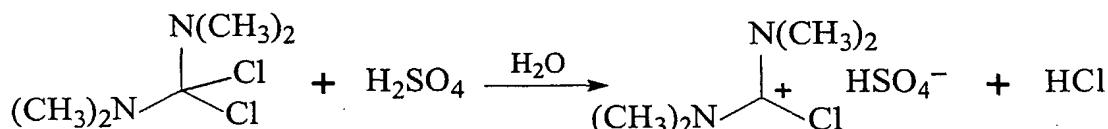
Smp.: 103-104°C

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 2.33 s (CH₃), 2.86 s (6CH₃), 7.13, 7.16 (A,B; 2H), 7.57, 7.61 (A,B; 2H).

20

Beispiel 10:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Hydrogensulfat



25

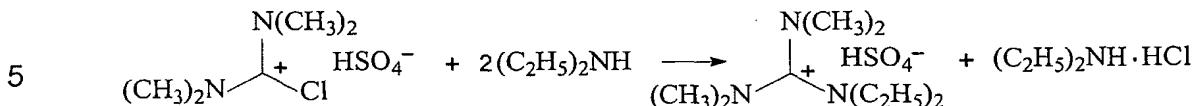
Zu einer Lösung von 5,65 g (33,0 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 30 ml Wasser werden 3,24 g (33 mmol) Schwefelsäure unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Vakuum (7.0 Pa) entfernt.

30

Man erhält 7,68 g hochviskoses Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Hydrogensulfat, das entspricht einer nahezu quantitativen Ausbeute.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; D₂O), ppm: 3.05 s (4CH₃).

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium Hydrogensulfat



Zu 6,00 g (25,8 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Hydrogensulfat werden 4,20 g (57,4 mmol) Diethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 50 ml Wasser zugegeben. Die 10 organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C 15 getrocknet.

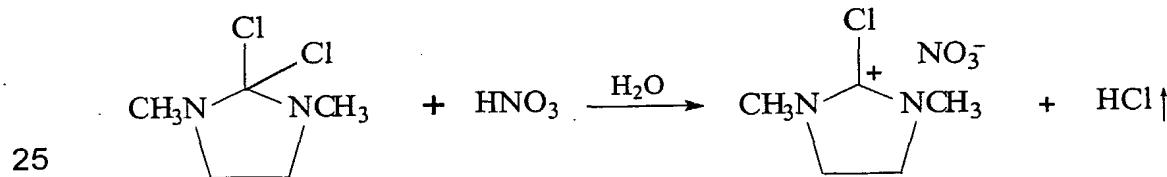
Man erhält 5,7 g viskoses N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium Hydrogensulfat, das entspricht einer Ausbeute von 82,0 %.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; D₂O), ppm: 0.99 t (2CH₃), 2.77 s (4CH₃), 3.13 m (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.2 Hz.

20

Beispiel 11:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Nitrat

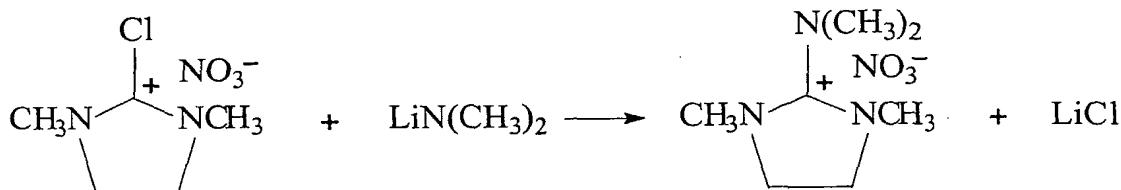


Zu 3,77 g (22,3 mmol) 2,2-Dichlor-1,3-dimethylimidazolidin werden unter intensivem Rühren 2,34 g (24,1 mmol) einer 65%igen Salpetersäure zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird zunächst bei Raumtemperatur für eine Stunde bei 4 kPa und 20 min bei 7 Pa evakuiert. Nach Kühlung mit einem Eisbad wird nochmals 6 Stunden bei 7 Pa evakuiert. Man erhält 3,7

g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Nitrat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 85,1%.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; D₂O), ppm: 3.05 s (2CH₃), 3.89 s (2CH₂).

5 B) 1,3-Dimethyl-2-dimethylaminoimidazolidinium Nitrat



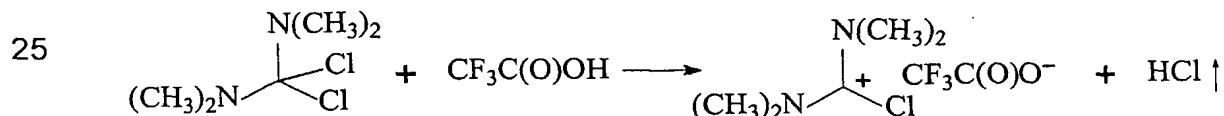
10 3,00 g (15,34 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Nitrat und 0,78 g (15,29 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 20 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

15 Man erhält 2,91 g 1,3-Dimethyl-2-dimethylaminoimidazolidinium Nitrat als Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 92,2 %.

20 ¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 2.96 s (2CH₃), 2.99 s (2CH₃), 3.63 s (2CH₂).

Beispiel 12:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Trifluoracetat



25 Zu 3,0 g (17,5 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan werden unter Röhren 2,1 g (18,4 mmol) Trifluoressigsäure zugegeben. Die Reaktion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen 30 Produkte im Vakuum bei 7 Pa und 60°C entfernt. Man erhält 4,19 g

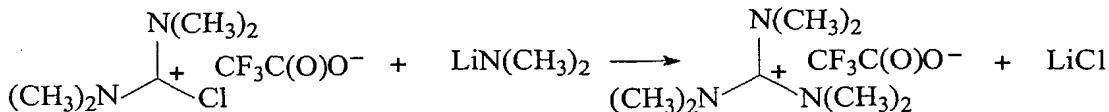
Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Trifluoracetat als sehr viskoses Öl, das entspricht einer Ausbeute von 96,1%.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.27 s (4CH₃).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -75.63 s (CF₃).

5

B) Hexamethylguanidinium Trifluoracetat



10 1,85 g (7,44 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Trifluoracetat und 0,38 g (7,45 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 15 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im 15 Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

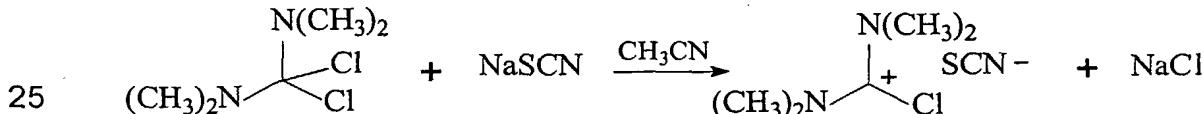
15 Man erhält 1,81 g Hexamethylguanidinium Trifluoracetat als viskoses Öl, das entspricht einer Ausbeute von 99,2 %.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 2.89 s (6CH₃).

20 ¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -75.56 s (CF₃).

Beispiel 13:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Thiocyanat



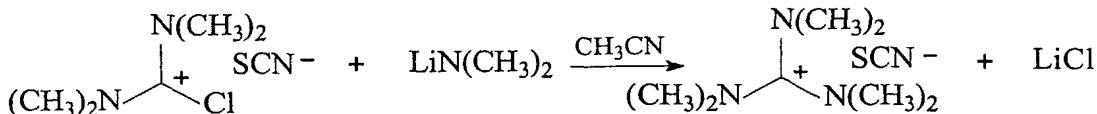
25 Zu einer Lösung von 3,0 g (17,5 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 50 ml Acetonitril werden 2,84 g (35,0 mmol) Natriumthiocyanat bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden gerührt und anschließend der Niederschlag NaCl abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Destillation des Dichlormethans wird der

Rückstand bei 60°C und 7 Pa getrocknet. Man erhält 2,99 g der Flüssigkeit Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Thiocyanat, das entspricht einer Ausbeute von 88,2%.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.27 s (4CH₃).

5

B) Hexamethylguanidinium Thiocyanat



10

1,00 g (5,16 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Thiocyanat und 0,26 g (5,10 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 10 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 2 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

15

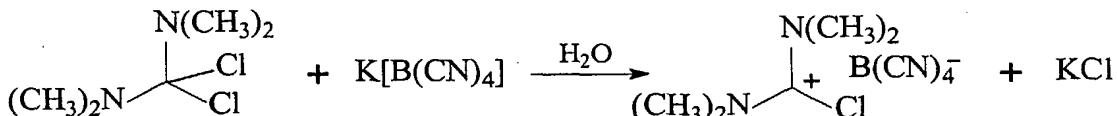
Man erhält 0,99 g Hexamethylguanidinium Thiocyanat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 94,8 %.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 2.89 s (6CH₃).

20

Beispiel 14:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tetracyanoborat



25

Zu einer Lösung von 12,0 g (77,9 mmol) Kaliumtetracyanoborat in 200 ml Wasser, werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,4 g (78,3 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten gerührt und mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit 30 ml Eiswasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden 3 Stunden im Vakuum von 7 Pa und 60°C im Ölbad getrocknet.

30

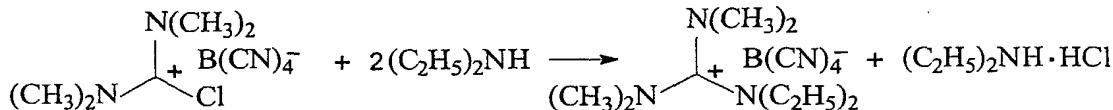
Man erhält 13,4 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tetracyanoborat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 68,7 %.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.27 s (4CH₃).

¹¹B NMR (Referenz: BF₃·Et₂O extern; CD₃CN), ppm: -38.59 s.

5

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium Tetracyanoborat



10

Zu 12,0 g (47,9 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Tetracyanoborat werden unter Rühren und Kühlung 10,5 g (143,6 mmol) Diethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach 30 ml Wasser zugegeben. Die untere Phase wird abgetrennt und es wird mit 30 ml Dichlormethan verdünnt. Die organischen Phasen werden anschließend mehrmals mit 30 ml Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand 3 Stunden im Vakuum von 7 Pa bei 60°C getrocknet.

15

Man erhält 13,4 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium Tetracyanoborat als Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 97,4 %.

20

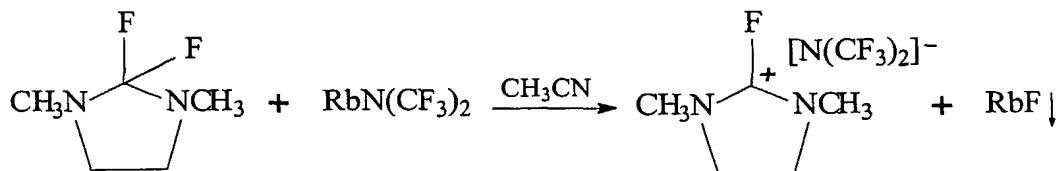
¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.15 t (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 2.90 s (2CH₃), 3.23 m (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.2 Hz.

¹¹B NMR (Referenz: BF₃·Et₂O extern; CD₃CN), ppm: -38.58 s.

25

Beispiel 15:

A) 1,3-Dimethyl-2-fluorimidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid



30

Zu einer Lösung von 0,73 g (3,10 mmol) RbN(CF₃)₂, hergestellt aus der Umsetzung von 0,32 g RbF mit 0,96 g Trifluormethansulfonylfluorid, bekannt aus EP 1081129 B1, in 7 ml trockenem Acetonitril wird eine

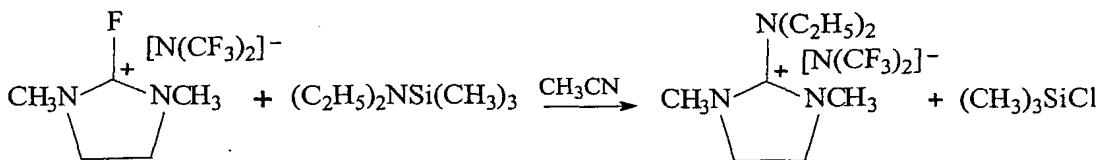
Lösung von 0,46 g (3,37 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2-difluorimidazolidin in 4,57 g trockenem Acetonitril unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. 1,3-Dimethyl-2,2-difluorimidazolidin wurde analog zu der Beschreibung aus A.A. Kolomeitcev et al., J. of Fluorine Chem. 103 (2000)159-162 durch
 5 Reaktion von 1,3-Dimethyl-2,2-dichlorimidazolidin mit KF in Acetonitril erhalten. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt und anschließend RbF unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert und mehrmals mit 3 ml trockenem Acetonitril gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei 0°C abdestilliert und getrocknet. Man erhält 1,3-Dimethyl-2-
 10 diethylaminoimidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 2.96 br. s (2CH₃), 3.87 br. s (2CH₂).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -36.42 s (2CF₃), -53.74 s (CF).

15

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid



20

Zu einer Lösung von 0,83 g (3,10 mmol) 1,3-Dimethyl-2-difluorimidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid in 10 ml trockenem Acetonitril, werden 0,50 g (3,44 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin innerhalb von 5 Minuten unter Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei 0°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht.

25

Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7,0 Pa und Raumtemperatur getrocknet. Man erhält 0,59 g 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 59,4 %.

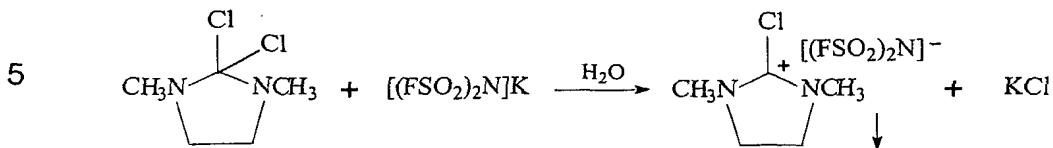
30

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.13 t (2CH₃), 2.91 s (2CH₃), 3.30 q (2CH₂), 3.66 s (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.1 Hz.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: -35.96 s (2CF₃).

Beispiel 16:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Bis(fluorsulfonyl)imid



Zu einer Lösung von 3,0 g (17,7 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2-dichlorimidazolidin in 15 ml Wasser wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 3,9 g (17,8 mmol) Kalium Bis(fluorsulfonyl)imid in 20 ml Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt und anschließend der Rückstand abfiltriert, mit 20 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 7 Pa und 60°C getrocknet.

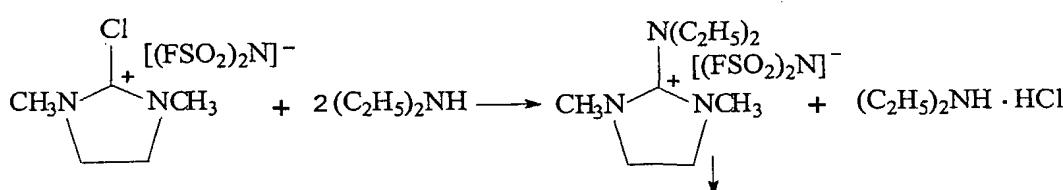
Man erhält 5,15 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Bis(fluorsulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 92,7 %.

15 Smp.: 129-130°C

^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.13 s (2CH₃), 3.94 s (2CH₂).

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: 52.38 s (2SO₂F).

20 B) 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(fluorsulfonyl)imid



25 Zu 2,0 g (6,38 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Bis(fluorsulfonyl)imid werden 1,4 g (19,14 mmol) Diethylamin unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Minuten gerührt und 10 ml Wasser zugegeben. Nach 5 Minuten wird der Rückstand abfiltriert und mehrmals mit 10 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 7 Pa und 60°C getrocknet.

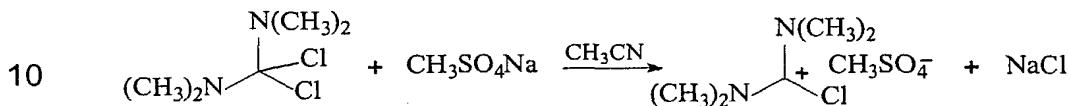
Man erhält 2,15 g 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(fluorsulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 96,2 %.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 1.17 t (2CH₃), 2.92 s (2CH₃), 3.32 q (2CH₂), 3.66 s (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.1 Hz.

5 ¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; CD₃CN), ppm: 52.38 s (2SO₂F).

Beispiel 17:

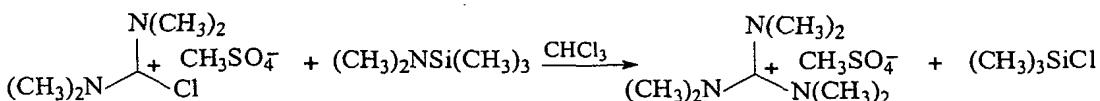
A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Methylsulfat



Zu 1.96 g (11.46 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan werden unter Inertgasatmosphäre 1.54 g (11.48 mmol) Natriummethylsulfat und 10 ml trockenes Acetonitril zugefügt. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der Niederschlag an NaCl abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird anschließend abdestilliert und der erhaltene Rückstand wird 1 Stunde bei einer Ölbadtemperatur von 50°C im Vakuum bei 7.0 Pa getrocknet. Man erhält 2.78 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Methylsulfat als viskose Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 98.3 %.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; Acetonitril-D₃), ppm: 3.28 s (4CH₃), 3.62 s (CH₃).

B) Hexamethylguanidinium Methylsulfat



Zu 2.45 g (9.93 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Methylsulfat werden 10 ml trockenes Chloroform und 1.29 g (11.00 mmol) N,N-Dimethyltrimethylsilylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1

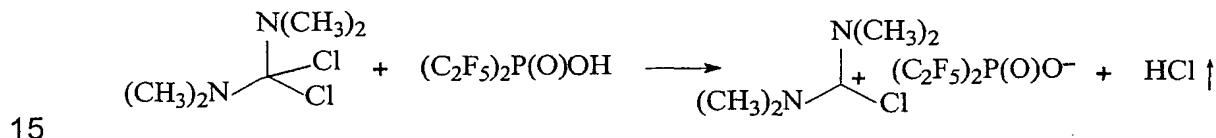
Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird noch 1 Stunde im Vakuum bei 7.0 Pa und 50°C Ölbadtemperatur getrocknet. Man erhält 2.42 g Hexamethylguanidinium Methylsulfat, das entspricht einer Ausbeute von 5 95.5 %.

Smp.: 187-188°C.

10 ¹H NMR (Referenz: TMS intern; Acetonitril-D₃), ppm: 2.88 s (6CH₃), 3.51 s (CH₃).

Beispiel 18:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Bis(pentafluorethyl)phosphinat



Zu 3.33 g (19.47 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan werden 5.88 g (19.47 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure zugegeben. Der entstehende Chlorwasserstoff wird im Stickstoffstrom entfernt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 60°C Ölbadtemperatur innerhalb von 20 3 Stunden getrocknet. Man erhält 8.48 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium Bis(pentafluorethyl)phosphinat als Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 99.7 %.

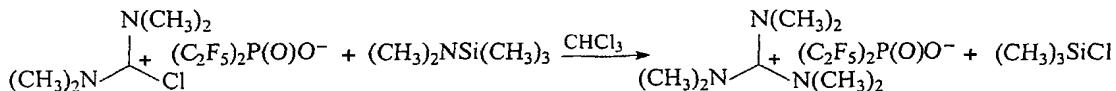
25 ¹H NMR (Referenz: TMS intern; Acetonitril-D₃), ppm: 3.27 s (4CH₃).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F intern; Acetonitril-D₃), ppm: -80.18 s (2CF₃), -124.88 d (2CF₂), ²J_{P,F} = 68 Hz.

30 ³¹P NMR (Acetonitril-D₃; Standard: 85% H₃PO₄ extern), ppm: -2.64 quin., ²J_{P,F} = 68 Hz.

B) Hexamethylguanidinium Bis(pentafluorethyl)phosphinat

- 50 -



Zu 6.23 g (14.27 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium

Bis(pentafluorethyl)phosphinat werden 20 ml trockenes Chloroform und
5 1.85 g (15.78 mmol) N,N-Dimethyltrimethylsilylamin zugegeben. Die
Reaktionsmischung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und alle
flüchtigen Produkte im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird anschließend
bei 7.0 Pa und 50°C Ölbadtemperatur 1 Stunde getrocknet. Man erhält
10 6.29 g Hexamethylguanidinium Bis(pentafluorethyl)phosphinat, das
entspricht einer Ausbeute von 99 %.

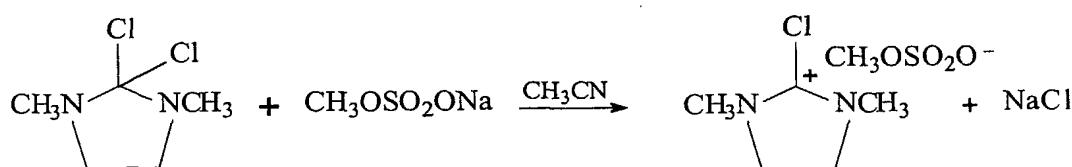
Smp.: 45-47°C.

^1H NMR (Referenz: TMS intern; Acetonitril-D₃), ppm: 2.88 s (6CH₃).

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F intern; Acetonitril-D₃), ppm : -80.21 s (2CF₃), -
15 124.89 d (2CF₂), $^2J_{\text{P},\text{F}} = 66$ Hz.
 ^{31}P NMR (Acetonitril-D₃; Standard: 85% H₃PO₄ extern), ppm: -2.62 quin.,
 $^2J_{\text{P},\text{F}} = 66$ Hz.

Beispiel 19:

20 A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Methylsulfat

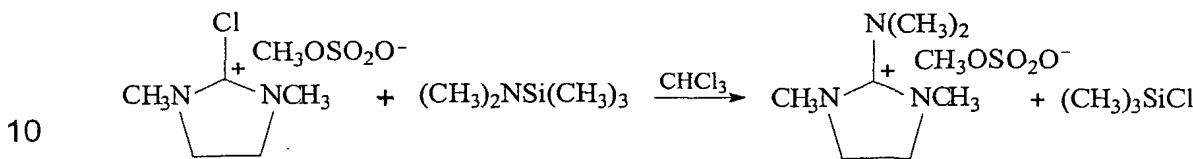


25 3.00 g(17.75 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2-dichlorimidazolidin und 2.38 g (17.75
mmol) Natriummethylsulfat werden mit 20 ml trockenem Acetonitril
gemischt. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur
gerührt und der Niederschlag NaCl wird abfiltriert. Das Lösungsmittel wird
abdestilliert und der Rückstand 1 Stunde im Vakuum von 7 Pa und 50°C
30 getrocknet. Man erhält 4.09 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium

Methylsulfat als viskoses Material, das entspricht einer Ausbeute von 94.2 %.

5 ^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 3.13 s (2CH₃), 3.50 s (OCH₃), 3.98 s (2CH₂).

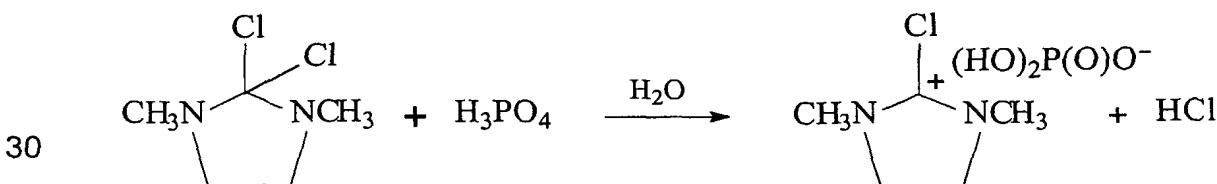
B) 1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-imidazolidinium Methylsulfat



Zu 2.50 g (10.22 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Methylsulfat in 10 ml trockenem Chloroform werden 1.33 g (11.34 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin innerhalb von 5 Minuten bei Raumtemperatur und unter starkem Rühren zugegeben. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand dreimal mit 5 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum von 7.0 Pa und bei 50°C für 1 Stunde getrocknet. Das Produkt wird aus einer Mischung von Tetrahydrofuran:Diethylether (1:1) kristallisiert. Man erhält 2.22 g 1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-imidazolidinium Methylsulfat, das entspricht einer Ausbeute von 85.7 %.

20 Smp.: 124-127°C.
1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-imidazolidinium Methylsulfat
15 ^1H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN), ppm: 2.97 s (2CH₃), 2.99 s (2CH₃), 3.49 s (OCH₃), 3.65 s (2CH₂).

25 Beispiel 20:
A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Dihydrophosphat



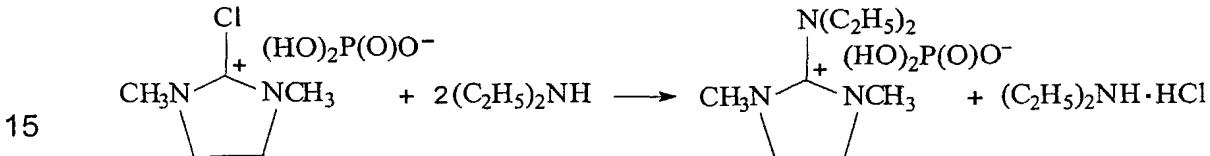
5.0 g (29.58 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2-dichlorimidazolidin und 3.41 g einer 85%igen Phosphorsäure (29.58 mmol) werden bei Raumtemperatur gemischt. Die Reaktionsmischung wird für 1 Stunde bei 60°C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum bei 7 Pa und 60°C entfernt.

- 5 Man erhält 6.82 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Dihydrophosphat. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; D₂O), ppm: 2.89 s (2CH₃), 3.73 s (2CH₂), 4.78 s (OH).

- 10 ³¹P NMR (D₂O; Standard: 85% H₃PO₄ extern), ppm: 2.4 s.

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Dihydrophosphat



- Zu 6.70 g (29.06 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Dihydrophosphat werden 4.26 g (58.24 mmol) Diethylamin und 10 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten weiter gerührt und die Lösung 9 Mal mit 30 ml Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird 2 Stunden im Vakuum bei 7 Pa und 60°C Ölbadtemperatur getrocknet. Man erhält 5.58 g 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Dihydrophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 97.6 %.

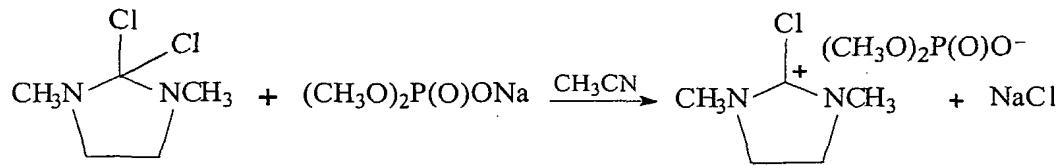
¹H NMR (Referenz: TMS intern; D₂O), ppm: 0.97 t (2CH₃), 2.76 s (2CH₃), 3.16 q (2CH₂), 3.50 s (2CH₂), 4.73 s (OH), ³J_{H,H} = 7.2 Hz.

³¹P NMR (D₂O; Standard: 85% H₃PO₄ extern), ppm: 2.9 s.

30

Beispiel 21:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Dimethylphosphat



5 3.00 g (17.75 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2-dichlorimidazolidin und 2.63 g (17.77 mmol) Natriumdimethylphosphat werden mit 20 ml Acetonitril und 2 ml Wasser gemischt. Die Reaktionsmischung wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Niederschlag $NaCl$ abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand 6
10 Stunden im Vakuum von 7 Pa und 70-80°C Ölbadtemperatur getrocknet. Man erhält 4.39 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Dimethylphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 95.6 %.

15 1H NMR (Referenz: TMS intern; CD_3CN), ppm: 3.10 s ($2CH_3$), 3.50 d ($2OCH_3$), 3.94 s ($2CH_2$), $^3J_{H,P} = 10.6$ Hz.
 ^{31}P NMR (D_2O ; Standard: 85% H_3PO_4 extern), ppm: 7.0 quin., $^3J_{H,P} = 10.5$ Hz.

B) 1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-imidazolidinium Dimethylphosphat
20

The reaction shows 1,3-dimethyl-2-chlorimidazolidinium dimethylphosphate reacting with 2 equivalents of diethylamine ($(C_2H_5)_2NH$) to produce 1,3-dimethyl-2-dimethylamino-imidazolidinium dimethylphosphate and diethylamine hydrochloride ($(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$).

Zu 2.0 g (7.73 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium
25 Dimethylphosphat werden 1.14 g (15.59 mmol) Diethylamin und 10 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden 10 ml Ethanol zugegeben. Die Lösung wird 5 Mal mit 30 ml Dichlormethan extrahiert. Aus der wässrigen Phase wird Wasser abdestilliert. Der Rückstand wird 4
30 Stunden im Vakuum von 7 Pa bei 70-80°C Ölbadtemperatur getrocknet. Man erhält 1.85 g 1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-imidazolidinium Dimethylphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 81 %.

Smp.: 123-125°C.

¹H NMR (Referenz: TMS intern; CD₃CN) , ppm: 1.10 t (2CH₃), 2.89 s (2CH₃), 3.30 q (2CH₂), 3.50 d (2OCH₃), 3.63 s (2CH₂), ³J_{H,P} = 10.7 Hz, ³J_{H,H} = 7.1 Hz.

³¹P NMR (D₂O ; Standard: 85% H₃PO₄ extern), ppm: 7.0 quin., ³J_{H,P} = 10.6 Hz.

10

15

20

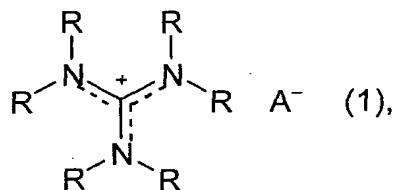
25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen der Formel (1)

5



10

worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben,

15

wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet, wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können

20

und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarthe Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können,

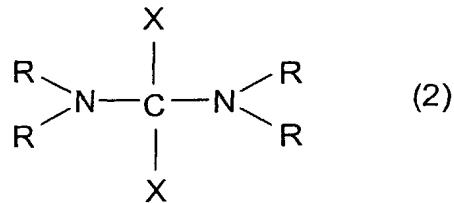
25

wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet und

30

A⁻ ein Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ist,

5 durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (2)



10 worin die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und X F, Cl oder Br bedeutet,

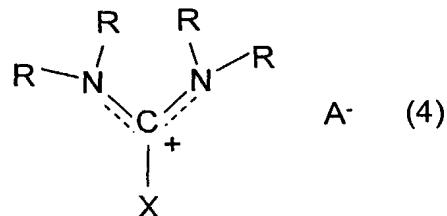
mit einer Verbindung der Formel (3)

15 Kt⁺ A⁻ (3),

worin A⁻ eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat und Kt⁺ ein Proton, R''₃Si, Alkali- oder Erdalkalimetallkation, Ammoniumkation, Phosphoniumkation oder ein Kation der Gruppe 11 oder 12 sein kann,

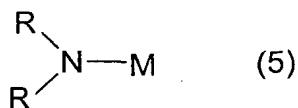
20 wobei R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

und anschließender Reaktion der erhaltenen Verbindung der Formel (4)



25 wobei die Substituenten R, X und A⁻ eine bei Formel (1) oder (2) angegebene Bedeutung haben,

30 mit Verbindungen der Formel (5)



wobei die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und

5

M Wasserstoff, $\text{R''}_3\text{Si}$, ein Alkali- oder Erdalkalimetall und R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel $\text{Kt}^+ \text{A}^-$ (3) eingesetzt werden, worin Kt^+ eine bei Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und A^- aus der Gruppe

15

$[\text{R}^1\text{OSO}_3]^-$, $[\text{R}^1\text{SO}_3]^-$, $[\text{R}^F\text{SO}_3]^-$, $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$,
 $[(\text{R}^F\text{SO}_2)(\text{R}^F\text{CO})\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, $[(\text{FSO}_2)_3\text{C}]^-$, $[\text{R}^1\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{R}^F\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_{n}\text{F}_{2n+1-m}\text{H}_m)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[(\text{R}^1\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{R}^1{}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}^1\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{R}^F{}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}^F\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{BF}_{4-z}\text{R}^F{}_z]^-$,
 $[\text{BF}_{4-z}(\text{CN})_z]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{OR}^1)_4]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$,

20

worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

25

perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,

30

wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^F , die nicht α -ständig zu dem Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

worin die Substituenten R^1 jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, wobei die Substituenten R^1 teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet, wobei die Substituenten R^1 paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^1 , die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein

können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet

5 und die Variablen

n 1 bis 20,

m 0, 1, 2 oder 3,

y 0, 1, 2, 3 oder 4 und

z 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass A⁻ aus der Gruppe

[CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [C(CN)₃]⁻,

[CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻,

15 [CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻,

[(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻,

[(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻,

[CF₃CF₂C(O)O]⁻, [PF₆]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻,

[P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻,

20 [P(C₃F₇)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(HO)₂P(O)O]⁻, [(CH₃O)₂P(O)O]⁻,

[(C₂H₅O)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻, [P(C₆F₅)₂F₄]⁻,

[(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O₂]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻, [CF₃P(O)O₂]²⁻, [BF₄]⁻,

[BF₃(CF₃)]⁻, [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻, [BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻,

[BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)₂]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻,

25 [B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻, [B(O₂C₆H₄)₂]⁻,

[N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SiF₆]⁻, [SCN]⁻ oder [NO₃]⁻

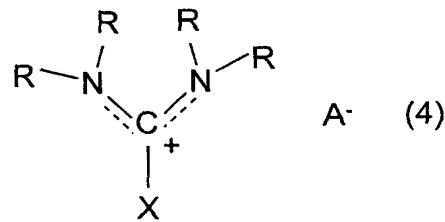
ausgewählt wird.

30 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Dihalogenverbindungen der Formel (2) nach Anspruch 1 der Substituent X Fluor oder Chlor bedeutet.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der Formel (5) nach Anspruch 1 der Substituent R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von Wasserstoff,
5 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen oder gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, hat.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt des Verfahrens in Wasser durchgeführt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt des Verfahrens bei Temperaturen von 0° bis 150°C durchgeführt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Stufe des Verfahrens in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 25 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt des Verfahrens bei Temperaturen von -50° bis 150°C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 30 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens bei

einer Temperatur durchgeführt wird, bei der mindestens eine Komponente flüssig ist.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
 5 dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens in
 einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und
 10 12, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens bei
 Temperaturen von -50° bis 150°C durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
 15 dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens in
 Wasser durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und
 16, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens bei
 Temperaturen von 0° bis 150°C durchgeführt wird.
- 20 16. Verbindungen der Formel (4),



- 25 worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die
 Bedeutung von
 Wasserstoff,
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
 30 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-
 Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein
 kann, haben,

wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder

5 Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-,

10 -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

15 X F, Cl oder Br bedeutet mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig Wasserstoff sind und A⁻ aus der Gruppe

[R¹OSO₃]⁻, [R¹SO₃]⁻, [R^FSO₃]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(R^FSO₂)₂N]⁻,

20 [(R^FSO₂)(R^FCO)N]⁻, [(R^FSO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [R¹CH₂C(O)O]⁻, [R^FC(O)O]⁻, [P(C_nF_{2n+1-m}H_m)_yF_{6-y}]⁻, [P(C₆F₅)_yF_{6-y}]⁻, [(R¹O)₂P(O)O]⁻, [R¹₂P(O)O]⁻, [R¹P(O)O₂]²⁻, [R^F₂P(O)O]⁻, [R^FP(O)O₂]²⁻, [BF_{4-z}R^F_z]⁻, [BF_{4-z}(CN)_z]⁻, [B(C₆F₅)₄]⁻, [B(OR¹)₄]⁻, [N(CN)₂]⁻, [(CN₃)C]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [SiF₆]²⁻, [ClO₄]⁻, [SCN]⁻ und [NO₃]⁻ ausgewählt wird,

25 wobei [CF₃SO₃]⁻ ausgenommen ist und worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

30 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,
wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder
5 Doppelbindung miteinander verbunden sein können und
wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^F, die nicht α-ständig zu dem Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,
10
15 worin die Substituenten R¹ jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer
20 oder mehreren Doppelbindungen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein
25 kann,
wobei die Substituenten R¹ teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen substituiert sein können und
Halogens F, Cl, Br oder I bedeutet,
wobei die Substituenten R¹ paarweise durch Einfach- oder
30 Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R¹, die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet und die Variablen

n 1 bis 20,
m 0, 1, 2 oder 3,
y 1, 2, 3 oder 4 und
z 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

17. Verbindungen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen bedeuten,
20 mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R Wasserstoff sind oder mindestens zwei Substituenten R miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verbunden sind, so dass ein monocyclisches Kation entsteht und das Gegenanion A⁻

25 [CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [C(CN)₃]⁻,
[CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻,
[CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻,
[(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻,
[(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻,
30 [CF₃CF₂C(O)O]⁻, [PF₆]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻,
[P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻,

- 65 -

[P(C₃F₇)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(HO)₂P(O)O]⁻, [(CH₃O)₂P(O)O]⁻,
[(C₂H₅O)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻, [P(C₆F₅)₂F₄]⁻,
[(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O₂]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻, [CF₃P(O)O₂]²⁻, [BF₄]⁻,
[BF₃(CF₃)]⁻, [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻, [BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻,
5 [BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)₂]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻,
[B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻, [B(O₂C₆H₄)₂]⁻,
[N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SiF₆]⁻, [SCN]⁻ oder [NO₃]⁻.
bedeutet.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2005/000389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C277/08 C07C279/04 C07D233/48 C07D233/28 C07C211/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KANTLEHNER, WILLI ET AL: "Tetraalkylcyanoformamidinium salts and bis(dialkylamino)malonodinitriles from tetraalkylchloroformamidinium chlorides" SYNTHESIS , (5), 339-42 CODEN: SYNTBF; ISSN: 0039-7881, 1979, XP008044564 page 340; compounds 5A-D -----	16,17
Y	CARPINO, LOUIS A. ET AL: "The Solid State and Solution Structure of HAPyU" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , 66(15), 5245-5247 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 2001, XP008044566 page 5246, column 2, last paragraph; compound AUSGANGSSTOFF FÜR VERBINDUNG 11 -----	1-17
X	CARPINO, LOUIS A. ET AL: "The Solid State and Solution Structure of HAPyU" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , 66(15), 5245-5247 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 2001, XP008044566 page 5246, column 2, last paragraph; compound AUSGANGSSTOFF FÜR VERBINDUNG 11 -----	16,17
Y	-----	1-17
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 April 2005

18/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fitz, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000389

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ISOBE, TOSHIO ET AL: "2-Chloro-1,3-dimethylimidazolinium Chloride. 2. Its Application to the Construction of Heterocycles through Dehydration Reactions" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , 64(19), 6989-6992 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 1999, XP008044560 page 6989; table 1; compound RUN 2 -----	16,17
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; PRZYBYLSKI, JOZEF ET AL: "Preparation of 1,3-dimethyl-2-chloroethylenuronium perchlorate as condensing agent for peptide bond formation" XP002322013 retrieved from STN Database accession no. 1997:280903 abstract -& PL 170 332 B1 (UNIWERSYTET GDANSKI, POL.) 29 November 1996 (1996-11-29) abstract -----	16,17
X	KALINOWSKI, HANS OTTO ET AL: "Mesomeric cations, V. π -Donor properties of oxygen and sulfur - dynamic NMR studies of aromatic uronium- and thiouronium salts and the question of planar inversion on oxygen and sulfur" CHEMISCHE BERICHTE , 112(4), 1153-67 CODEN: CHBEAM; ISSN: 0009-2940, 1979, XP008044568 page 1164, lines 3,4 -----	16,17
X	WO 02/094822 A (CARPINO, LOUIS, A; IMAZUMI, HIDEKO; EL-FAHAM, AYMAN) 28 November 2002 (2002-11-28) page 35, line 14 - line 15 page 39, line 4 -----	16,17
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MATSUO, HITOSHI: "Double layer capacitor" XP002322014 retrieved from STN Database accession no. 2002:693477 abstract -& JP 2002 260966 A (ASAHI GLASS CO., LTD., JAPAN) 13 September 2002 (2002-09-13) -----	16,17
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2005/000389

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 982 299 A (MITSUI CHEMICALS, INC) 1 March 2000 (2000-03-01) claims 1-3 page 5, line 49 - page 6, line 7 -----	16,17
A	MATEUS N M M ET AL: "SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRA-ALKYL-DIMETHYLGUANIDINIUM SALTS AS A POTENTIAL NEW GENERATION OF IONIC LIQUIDS" GREEN CHEMISTRY, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 5, 2003, pages 347-352, XP001166981 ISSN: 1463-9262 cited in the application the whole document -----	1,16
A	SCHLAMA T ET AL: "ONE-STEP SYNTHESIS OF CHIRAL GUANIDINIUM SALTS FROM PHOSGENIMINIMUM SALTS" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 62, 1997, pages 4200-4202, XP002290887 ISSN: 0022-3263 cited in the application the whole document -----	1,16
P,X	OTTO, MICHAEL ET AL: "Mono- and Diaminocarbenes from Chloroiminium and -amidinium Salts: Synthesis of Metal-Free Bis(dimethylamino)carbene" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 126(4), 1016-1017 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 2004, XP008044561 page 1017, plan 2 -----	16,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2005/000389

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
PL 170332	B1	19-04-1993	PL	296450 A2		19-04-1993
WO 02094822	A	28-11-2002	CA EP JP WO US	2448531 A1 1395584 A1 2005500268 T 02094822 A1 2003125561 A1		28-11-2002 10-03-2004 06-01-2005 28-11-2002 03-07-2003
JP 2002260966	A	13-09-2002	NONE			
EP 0982299	A	01-03-2000	CN EP JP KR US	1245796 A 0982299 A1 2000128868 A 2000017404 A 6222046 B1		01-03-2000 01-03-2000 09-05-2000 25-03-2000 24-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/000389

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C277/08 C07C279/04 C07D233/48 C07D233/28 C07C211/15

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KANTLEHNER, WILLI ET AL: "Tetraalkylcyanoformamidinium salts and bis(dialkylamino)malonodinitriles from tetraalkylchloroformamidinium chlorides" SYNTHESIS , (5), 339-42 CODEN: SYNTBF; ISSN: 0039-7881, 1979, XP008044564 Seite 340; Verbindungen 5A-D -----	16,17
Y	CARPINO, LOUIS A. ET AL: "The Solid State and Solution Structure of HAPyU" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , 66(15), 5245-5247 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 2001, XP008044566 Seite 5246, Spalte 2, letzter Absatz; Verbindung AUSGANGSSTOFF FÜR VERBINDUNG 11 -----	1-17
X	CARPINO, LOUIS A. ET AL: "The Solid State and Solution Structure of HAPyU" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , 66(15), 5245-5247 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 2001, XP008044566 Seite 5246, Spalte 2, letzter Absatz; Verbindung AUSGANGSSTOFF FÜR VERBINDUNG 11 -----	16,17
Y	-----	1-17
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<p>^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

6. April 2005

18/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/000389

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>ISOBE, TOSHIO ET AL: "2-Chloro-1,3-dimethylimidazolinium Chloride. 2. Its Application to the Construction of Heterocycles through Dehydration Reactions" <i>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY</i>, 64(19), 6989-6992 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 1999, XP008044560 Seite 6989; Tabelle 1; Verbindung RUN 2</p> <p>-----</p>	16,17
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; PRZYBYLSKI, JOZEF ET AL: "Preparation of 1,3-dimethyl-2-chloroethyleneuronium perchlorate as condensing agent for peptide bond formation" XP002322013 gefunden im STN Database accession no. 1997:280903 Zusammenfassung -& PL 170 332 B1 (UNIWERSYTET GDANSKI, POL.) 29. November 1996 (1996-11-29) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	16,17
X	<p>KALINOWSKI, HANS OTTO ET AL: "Mesomeric cations, V. .pi.-Donor properties of oxygen and sulfur - dynamic NMR studies of aromatic uronium- and thiouronium salts and the question of planar inversion on oxygen and sulfur" <i>CHEMISCHE BERICHTE</i>, 112(4), 1153-67 CODEN: CHBEAM; ISSN: 0009-2940, 1979, XP008044568 Seite 1164, Zeilen 3,4</p> <p>-----</p>	16,17
X	<p>WO 02/094822 A (CARPINO, LOUIS, A; IMAZUMI, HIDEKO; EL-FAHAM, AYMAN) 28. November 2002 (2002-11-28) Seite 35, Zeile 14 - Zeile 15 Seite 39, Zeile 4</p> <p>-----</p>	16,17
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MATSUO, HITOSHI: "Double layer capacitor" XP002322014 gefunden im STN Database accession no. 2002:693477 Zusammenfassung -& JP 2002 260966 A (ASAHI GLASS CO., LTD., JAPAN) 13. September 2002 (2002-09-13)</p> <p>-----</p>	16,17
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/000389

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 982 299 A (MITSUI CHEMICALS, INC) 1. März 2000 (2000-03-01) Ansprüche 1-3 Seite 5, Zeile 49 – Seite 6, Zeile 7 -----	16,17
A	MATEUS N M M ET AL: "SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRA-ALKYL-DIMETHYLGUANIDINIUM SALTS AS A POTENTIAL NEW GENERATION OF IONIC LIQUIDS" GREEN CHEMISTRY, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, Bd. 5, 2003, Seiten 347-352, XP001166981 ISSN: 1463-9262 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,16
A	SCHLAMA T ET AL: "ONE-STEP SYNTHESIS OF CHIRAL GUANIDINIUM SALTS FROM PHOSGENIMINIMUM SALTS" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 62, 1997, Seiten 4200-4202, XP002290887 ISSN: 0022-3263 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,16
P,X	OTTO, MICHAEL ET AL: "Mono- and Diaminocarbenes from Chloroiminium and -amidinium Salts: Synthesis of Metal-Free Bis(dimethylamino)carbene" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 126(4), 1016-1017 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 2004, XP008044561 Seite 1017, Schema 2 -----	16,17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/000389

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
PL 170332	B1	19-04-1993	PL	296450	A2	19-04-1993
WO 02094822	A	28-11-2002	CA	2448531	A1	28-11-2002
			EP	1395584	A1	10-03-2004
			JP	2005500268	T	06-01-2005
			WO	02094822	A1	28-11-2002
			US	2003125561	A1	03-07-2003
JP 2002260966	A	13-09-2002	KEINE			
EP 0982299	A	01-03-2000	CN	1245796	A	01-03-2000
			EP	0982299	A1	01-03-2000
			JP	2000128868	A	09-05-2000
			KR	2000017404	A	25-03-2000
			US	6222046	B1	24-04-2001